

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 8 日
Date of Application:

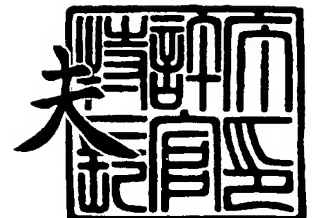
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 4 1 2 0 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 4 1 2 0 7]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P046869
【提出日】 平成16年 2月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 小川 学

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 田口 敏樹

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100108589
【弁理士】
【氏名又は名称】 市川 利光
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100115107
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 猛
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100090343
【弁理士】
【氏名又は名称】 濱田 百合子
【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 96389
【出願日】 平成15年 3月31日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 092740
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0003489

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも水性媒体及び染料を含有するインクを少なくとも 2 種以上有し、かつ同一色相で濃度の異なるインクを少なくとも 2 種含むインクセットにおいて、同一色相で濃度の異なるインクそれぞれ単独で印字された画像のそれぞれの褪色速度定数 (k) の値のうち、その最小値 k_{min} をその最大値 k_{max} で割ったときの値 (k_{min} / k_{max}) が、 $0.7 \sim 1.0$ であることを特徴とするインクセット。

【請求項 2】

前記濃度の異なるインクに、酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴である染料が少なくとも 1 種含まれることを特徴とする請求項 1 記載のインクセット。

【請求項 3】

前記染料は、複素環基を有するアゾ染料またはフタロシアニン染料であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクセット。

【請求項 4】

前記水性媒体が少なくとも水溶性グリコール誘導体を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れかに記載のインクセット。

【請求項 5】

前記インクセットは、インクジェット記録用であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れかに記載のインクセット。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 の何れかに記載のインクセットを使用して、インクジェットプリンターにより画像記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】インクセットならびにインクジェット記録方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、画像保存時の褪色バランスに優れたインクセットならびにインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インク組成物としては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。

既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス（C. I.）番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相や堅牢性とを両立させることは難しい。

【0004】

堅牢性を向上させる染料として下記の特許文献1に記載の芳香族アミンと5員複素環アミンから誘導されるアゾ染料が提案されている。しかし、これらの染料はイエローおよびシアン領域に好ましくない色相を有しているために、色再現性を悪化させる問題を有していた。

下記の特許文献2および特許文献3には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット記録用インクが開示されている。しかし、各公報で用いている色素は、水溶性インクとして用いる場合には、水への溶解性が不十分である。また各公報に記載の色素をインクジェット用水溶性インクとして用いると、湿熱堅牢性にも問題が生じる。

これらの問題を解決する手段として、下記の特許文献4に記載の化合物およびインク組成物が提案されている。また、さらに色相や光堅牢性を改良するためにピラゾリルアニリンアゾ色素を用いたインクジェット記録用インクについて記載されている（下記の特許文献5）。しかしながらこれらのインクジェット記録用インクでは、色再現性、出力画像の堅牢性のいずれも不十分であった。

さらに、写真画質用のインクジェット専用光沢紙に記録し、室内に貼っておいた場合の画像の保存性が著しく悪い場合があることが判明した。本発明者はこの現象を、オゾン等、何らかの空気中の酸化性ガスによるものと推定している。また、ガラス製の額に入れる等の処置により空気の流れを遮断すると起こりにくくはなるもののそれでは使用条件が制約されてしまう。

この現象は、写真画質用のインクジェット専用光沢紙において特に顕著であり、写真画質が重要な特徴のひとつとなっている現在のインクジェット記録方式にとって大きな問題であった。

【0005】

これまで、良好な色相を有し、堅牢な染料について検討を進め、インクジェット用着色剤として優れたものの開発を進めてきた。

また、インクジェットインクを多数組み合わせたインクセットにおいて、より画像品質を上げるために、濃淡2つ以上の同一色相のインクを使用する技術がこれまで開示されている。

例えば、特開2002-371213号公報、及び特願2003-088356には、褪色に強い染料セットを用いることにより褪色バランスを改良する方法が示されている。しかしながらこの方法では、濃淡インク組成に関する検討は不十分であり、染料濃度を変えるだけにとどまっている。淡インクにおいて、インク中の水溶性有機溶剤の染料に対する比率が高くなるため、濃インクに比べて、インクの堅牢性が劣るため、画像のカラーバランスは崩れてしまう。

【0006】

また特願2002-254644、及び特願2002-253062においては、淡インク中の水溶性有機溶剤含有量を、濃インク中の水溶性有機溶剤含有量よりも少なくすることによって、淡インクの堅牢性を悪化させない方法が示されている。しかしながらこの方法では、濃インクと淡インクとで粘度が異なり、そのためインク液滴のサイズが異なる等のインク物性に起因する別の問題が出て来る。

【0007】

【特許文献1】 特開昭55-161856号公報

【特許文献2】 特開昭61-36362号公報

【特許文献3】 特開平2-212566号公報

【特許文献4】 特表平11-504958号公報

【特許文献5】 特開2003-231850号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、画像品質まで含めた画像の耐久性及び経時下のカラーバランスに優れたインクセット、特に好ましくはインクジェット用インクセット及びそれを用いたインクジェット記録方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の課題は、下記のインクセット、特に好ましくはインクジェット用インクセットならびにインクジェット記録方法によって達成された。

1) 少なくとも水性媒体及び染料を含有するインクを少なくとも2種以上有し、かつ同一色相で濃度の異なるインクを少なくとも2種含むインクセットにおいて、同一色相で濃度の異なるインクそれぞれ単独で印字された画像のそれぞれの褪色速度定数(k)の値のうち、その最小値 k_{min} をその最大値 k_{max} で割ったときの値(k_{min}/k_{max})が、0.7~1.0であることを特徴とするインクセット。

2) 前記濃度の異なるインクに、酸化電位が1.0V(vs SCE)よりも貴である染料が少なくとも1種含まれることを特徴とする上記1)記載のインクセット。

3) 前記染料は、複素環基を有するアゾ染料またはフタロシアニン染料であることを特徴とする上記1)または2)に記載のインクセット。

4) 前記水性媒体が少なくとも水溶性グリコール誘導体を含むことを特徴とする上記1)~3)の何れかに記載のインクセット。

5) 前記インクセットは、インクジェット記録用であることを特徴とする上記1)~4)の何れかに記載のインクセット。

6) 上記1)~5)の何れかに記載のインクセットを使用して、インクジェットプリンターにより画像記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明は、異なる色相のインクを混合して印字した場合に濃度の異なる同一色相のインク間での褪色速度に大きな差がないという特徴を有するので、画像品質まで含めた画像の耐久性及び経時下のカラーバランスに優れたインクセット、特に好ましくはインクジェット用インクセットを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のインクセット、特に好ましくはインクジェット用インクセットに使用するインクは、少なくとも水性媒体及び染料を含有する。

そして、印字濃度を合わせた場合に濃度の異なる同一色相のインク間での褪色速度に大きな差がないという特徴を有する。

本発明においては、上記染料を水性媒体中に含有させることによりインクを作製するが、インクの褪色バランスを単色ならびに混合色で一定のバランスに保つために、その褪色速度定数の関係として、下記を満足するものを選択する。すなわち、同一色相で濃度の異なるインクそれぞれ単独で印字された画像のそれぞれの褪色速度定数 (k) の値のうち、その最小値 k_{min} をその最大値 k_{max} で割ったときの値 (k_{min}/k_{max}) が、 $0.7 \sim 1.0$ であるという条件を満足するように作製されたインクセットを用いる。ここで、 k は同一色相で濃度の異なる n 個のインクについて、 k_1 、 k_2 、 \dots 、 k_n (n は 2 以上の整数である) のように n 個存在し、その中の最小値が k_{min} 、最大値が k_{max} である。なお、 k_{min} と k_{max} は等しくとも良い。

【0012】

上記の条件を満たすようなインクセットを作成する為には、まず、同一色相の濃淡インクのいずれにも、酸化電位が 1.0 V ($v.s.$ SCE) よりも貴である染料を少なくとも 1 種用いることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が 1.10 V ($v.s.$ SCE) よりも貴であるものがより好ましく、 1.15 V ($v.s.$ SCE) よりも貴であるものが、最も好ましい。濃淡インクのいずれもがこのような酸化電位を有する染料を有することにより、経時変色や経時褪色が低減されて、経時安定性、耐ガス性、耐光性、耐水性等の画像堅牢性が改善される。この場合、構成インクの各々は、染料を 2 種以上含んでいて、その中に上記酸化電位の要件を満たさない染料が存在していても意外にその影響は少なく、本発明の効果がより有効に発揮される。その機構は不明であるが、少なくとも一つ含まれている酸化電位が 1.0 V よりも貴である染料の寄与が支配的であるためと考えている。しかしながら、各インクとも酸化電位が 1.0 V よりも貴である染料がインクに含まれる染料全体の 50 質量% 以上であることが望ましい。

【0013】

本発明において使用する染料の酸化電位の値 (E_{ox}) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. Delahay 著「New Instrumental Methods in Electrochemistry」(1954 年 Interscience Publishers 社刊) や A. J. Bard 他著「Electrochemical Methods」(1980 年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著「電気化学測定法」(1984 年 技報堂出版社刊) に記載されている。

【0014】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリー等を用いて SCE (標準飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 0.1 モル/リットルの過塩素酸テト

ラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中（染料の濃度は 0.001 モル／リットル）で測定した値（vs SCE）を染料の酸化電位とする。

【0015】

E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい（酸化電位が貴である）ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

【0016】

次に、インク調液の際には、同一色相のインクにおいて、染料濃度の低いインク（淡インク）は染料濃度の高いインク（濃インク）に比べて、特定の水溶性有機溶剤の含有量を減らすことにより、濃淡インクの堅牢性の差を小さくすることが出来る。染料濃度の低い淡インクでは、水溶性有機溶剤の影響を受け易く、堅牢性が濃インクに比較して劣る傾向にあるが、特定の水溶性有機溶剤の含有量を減らすことにより、これを回避出来る。

インク中の水溶性有機溶剤の全量を減らすことも可能であるが、この方法では濃インクに比べて淡インクの粘度が低くなり、そのためインク液滴のサイズが異なる等の問題が出て来る。

【0017】

上記の特定の水溶性有機溶剤は、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等の水溶性グリコール誘導体有機溶剤である。

【0018】

褪色速度定数の求め方として、本発明では下記の方法を採用する。単独のインク各々を用いてその色相濃度域の濃度をステータス A フィルターにより測定した反射濃度がほぼ 1.0 ± 0.1 となるように印字したパターンを作製する。

ステータス A フィルターを搭載した反射濃度測定機としては、たとえば X-Rite 濃度測定機などを挙げることができる。

この印画物を、それぞれ褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度が初期反射濃度値の 80% となるまでの時間（t）から褪色速度定数（ k_1 , k_2 等）を「 $0.8 = \exp(-k \cdot t)$ 」なる関係式から求める。本発明では褪色速度定数の比 $= k_{\min} / k_{\max}$ が 0.7 ~ 1.0 であるという条件を満足するようにインクセットを作製する。

【0019】

ここで使用する褪色試験機としては、オゾン褪色試験機、キセノン光による褪色試験機、蛍光灯褪色試験機、高温高湿度の条件下保存する褪色試験機などを挙げることができる。この中で好ましくはオゾン褪色試験機、キセノン光による褪色試験機、蛍光灯褪色試験機であり、さらに好ましくはオゾン褪色試験機を使用する。

本発明のインクセットに使用するインク（以下、本発明のインクともいう）、特に好ましくはインクジェット用インクは、前記染料をインク全体で 0.2 ~ 2.5 質量% 含有し、好ましくは、0.5 ~ 1.5 質量% 含有する。

【0020】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、上記構成により記録媒体上に印画したときに、経時に対してカラーバランス及び耐候性に優れる画像を提供することができる。

本発明のインクセットは Aab の集合で表わすことができる。ここで、 a は $1 \sim n$ の整数を表し、各々の数字が異なる色相に対応することを意味し、 b は $1 \sim n$ の整数を表し、各々の数字が異なる濃度に対応することを意味する。

例えば、一般的なインクセットとして、インクの種類が、イエロー (Y)、ダークイエロー (DY)、マゼンタ (M)、ライトマゼンタ (LM)、シアン (C)、ライトシアン (LC)、及びブラック (K) からなるものが挙げられ、以下のように Aab を用いて表現できるが、他のインクセットも同様に表現できる。

$Aab = \{A11(Y), A21(DY), A31(M), A32(LM), A41(C), A42(LC), A51(K)\}$

即ち、 $A31(M)$ と $A32(LM)$ 、及び $A41(C)$ と $A42(LC)$ は各々色相が同じで、濃度が異なることを意味する。尚、他の色相の異なるインク、例えば、 $A11$ の場合も上記と同様に濃度の異なる $A12$ 、 $A13$ 、 \dots 、 $A51$ の場合は、 $A52$ 、 $A53$ 、 \dots などを構成することもできる。

本発明のインクセットは、 a が 1 種の場合も包含され、この場合では b は 2 個以上の数字を有しなければならない。

【0021】

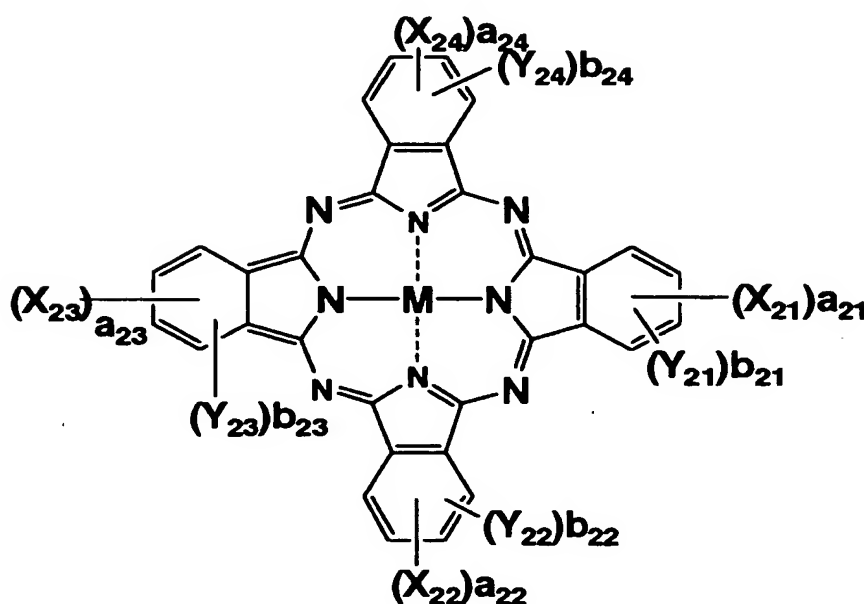
本発明のインクセットに用いられる染料として、複素環基を有するアゾ染料またはフタロシアニン染料が好ましい染料として挙げられ、複素環基を有するアゾ染料の具体的構造としては、下記に示すものが例示される。

一般式 (1) $(A-N=N-B) \ n-L$

【0022】

一般式 (2)

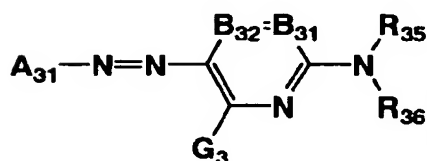
【化1】



【0023】

一般式 (3)

【化2】



【0024】

一般式(4) $A_{41}-N=N-B_{41}-N=N-C_{41}$

【0025】

一般式(1)中、AおよびBはそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。Lは水素原子、単なる結合または2価の連結基を表す。nは1または2を表す。但し、nが1の場合にはLは水素原子を表し、A、B共に1価の複素環基である。nが2の場合にはLは単なる結合または2価の連結基を表し、A、Bの一方が1価の複素環基であり、他方が2価の複素環基である。nが2の場合にはAは同じでも異なってもよく、またBも同じでも異なってもよい。

一般式(2)中、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} はそれぞれ独立に $-SO-Z_2$ 、 $-SO_2-Z_2$ 、 $-SO_2NR_{21}R_{22}$ 、スルホ基、 $-CONR_{21}R_{22}$ 、または $-COOR_{21}$ を表す。

Z_2 はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 R_{21} 、 R_{22} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。

$a_{21} \sim a_{24}$ 、 $b_{21} \sim b_{24}$ は、それぞれ $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ の置換基数を表す。 $a_{21} \sim a_{24}$ はそれぞれ独立に0~4の数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_{21} \sim b_{24}$ はそれぞれ独立に0~4の数を表す。なお、 $a_{21} \sim a_{24}$ および $b_{21} \sim b_{24}$ が2以上の数を表す時、複数の $X_{21} \sim X_{24}$ 、および $Y_{21} \sim Y_{24}$ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。Mは水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

一般式(3)中、 A_{31} は5員複素環ジアゾ成分 $A_{31}-N_2-$ の残基を表す。

B_{31} および B_{32} は各々 $=CR_{31}-$ 、 $-CR_{32}=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{31}-$ または $-CR_{32}=$ を表す。 R_{35} 、 R_{36} は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。

G_3 、 R_{31} 、 R_{32} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、またはヘテロ環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

R_{31} と R_{35} 、あるいは R_{35} と R_{36} が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

一般式(4)中、 A_{41} 、 B_{41} および C_{41} は、それぞれ独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよい複素環基を表す。

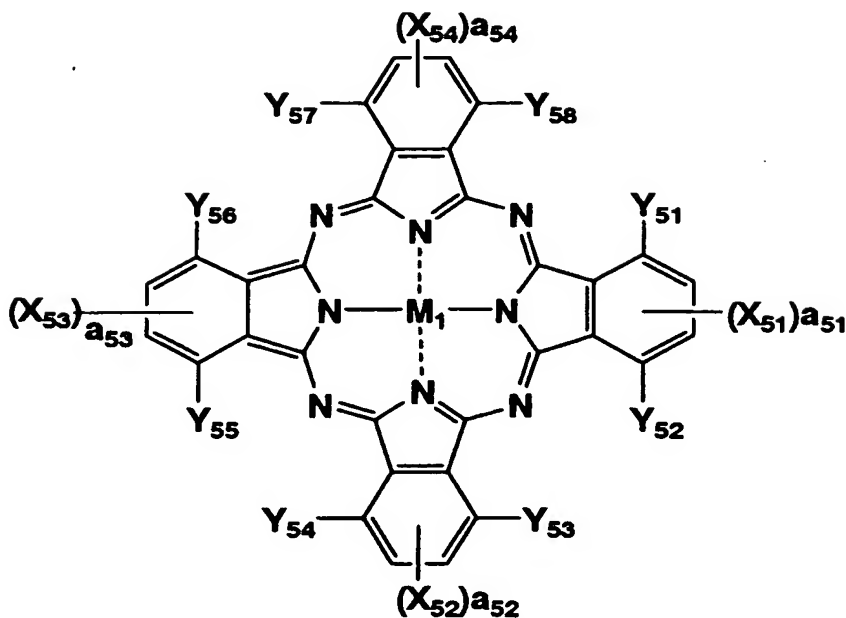
【0026】

なお、一般式(2)で表される染料は、特に下記一般式(5)で表されるものであることが好ましい

【0027】

一般式(5)

【化3】



【0028】

一般式(5)において、 $X_{51} \sim X_{54}$ および $Y_{51} \sim Y_{58}$ 、 M_1 は一般式(2)の中の $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ 、 M とそれぞれ同義である。 $a_{51} \sim a_{54}$ はそれぞれ独立に1または2の整数を表す。

【0029】

以下、上記一般式(1)～(5)について詳細に説明する。

〔一般式(1)で表される染料〕

一般式(1)で表される染料は、イエロー染料であることが好ましい。

この染料は、堅牢性、特にオゾンガスに対する堅牢性の点から、インクを反射型メディアに印画した後に、ステータスAフィルターを通して反射濃度を測定し、イエロー領域における反射濃度(D_B)が、0.90～1.10の点を1点そのインクの初期濃度として規定して、この印画物を、5ppmのオゾンで常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度が初期濃度の80%(残存率)となるまでの時間(t)から求めた強制褪色速度定数(k)を定めたときに、該速度定数は $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下が好ましく(更に好ましくは $3.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下、より好ましくは $1.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下)である。

ここで、反射濃度は、反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いてステータスAフィルター(ブルー)により測定される値である。また、強制褪色速度定数(k)は、残存率 $= \exp(-kt)$ 、即ち、 $k = (-\ln 0.8) / t$ から求められる値である。

【0030】

また、本発明において使用する染料は、堅牢性が良好であると共に色相が良好であるということが好ましく、特に吸収スペクトルにおいて長波側の裾切れが良好であることが好ましい。このため λ_{max} が390nmから470nmにあり、 λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{\text{max}})$ と、 $\lambda_{\text{max}} + 70\text{nm}$ の吸光度 $I(\lambda_{\text{max}} + 70\text{nm})$ との比 $I(\lambda_{\text{max}} + 70\text{nm}) / I(\lambda_{\text{max}})$ が、0.20以下であるイエロー染料が好ましく、0.15以下がより好ましく、0.10以下がさらに好ましい。なお、ここで定義した吸収波長及び吸光度は、溶媒(水又は酢酸エチル)中での値を示す。

【0031】

式(1)中、AおよびBはそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。前記複素環としては、5員環または6員環から構成された複素環が好ましく、単環構造であっても、2つ以上の環が縮合した多環構造であっても良く、芳香族複素環であっても非

芳香族複素環であっても良い。前記複素環を構成するヘテロ原子としては、N、O、S原子が好ましい。

Lは水素原子、単なる結合または2価の連結基を表す。nは1または2を表す。但し、nが1の場合にはLは水素原子を表し、A、B共に1価の複素環基である。nが2の場合にはLは単なる結合または2価の連結基を表し、A、Bの一方が1価の複素環基であり、他方が2価の複素環基である。nが2の場合にはAは同じでも異なってもよく、またBも同じでも異なってもよい。

【0032】

前記一般式(1)において、Aで表される複素環としては、5-ピラズロン、ピラゾール、トリアゾール、オキサズロン、イソオキサズロン、バルビツール酸、ピリドン、ピリジン、ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラズロピリドン、メルドラム酸およびこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮環した縮合複素環が好ましい。中でも5-ピラズロン、5-アミノピラゾール、ピリドン、2, 6-ジアミノピリジン、ピラズロアゾール類が好ましく、5-アミノピラゾール、2-ヒドロキシ-6-ピリドン、ピラズロトリアゾールが特に好ましい。

【0033】

Bで表される複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でもピリジン、キノリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾールが好ましく、キノリン、チオフェン、ピラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールがさらに好ましく、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾールが特に好ましい。

【0034】

AおよびBに置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基もしくは下記のイオン性親水性基が例として挙げられる。

Lが表す2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、複素環残基、-COO-、-SON- (nは0、1、2)、-NR- (Rは水素原子、アルキル基、アリール基を表す)、-O-、およびこれらの連結基を組み合わせた二価の基であり、さらにそれらはA及びBに置換する置換基で挙げた置換基もしくは下記のイオン性親水性基を有していても良い。

【0035】

一般式(1)の染料を水溶性染料として使用する場合には、分子内にイオン性親水性基を少なくとも1つ有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、中でもカルボキシル基、スルホ基が好ましい。特に少なくとも1つはカルボキシル基である事が最も好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましい。

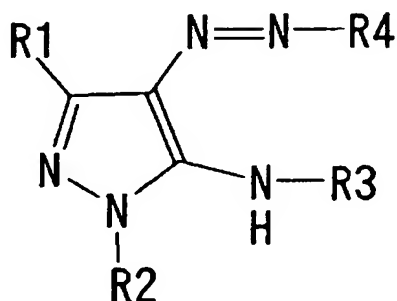
【0036】

一般式(1)で表される染料の中でも、 $A-N=N-B$ の部分が一般式(1-A)、(1-B)、(1-C)に相当する染料が好ましい。

【0037】

一般式(1-A)

【化4】



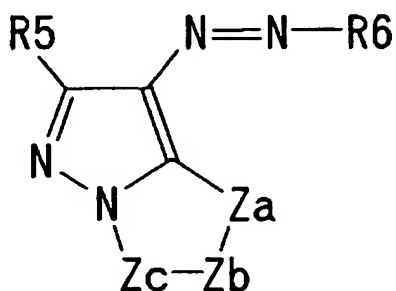
【0038】

一般式(1-A)中、R1およびR3は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、R2は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基または複素環基を表し、R4は複素環基を表す。

【0039】

一般式(1-B)

【化5】



【0040】

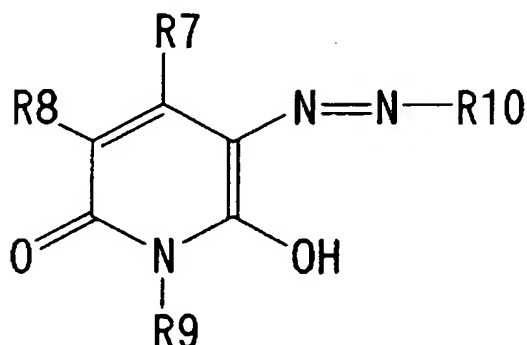
一般式(1-B)中、R5は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、Zaは $-N=$ 、 $-NH-$ 、または $-C(R11)=$ を表し、ZbおよびZcは各々独立して、 $-N=$ または $-C(R11)=$ を表し、R11は水素原子また

は非金属置換基を表し、R 6 は複素環基を表す。

【0041】

一般式 (1-C)

【化6】



【0042】

一般式 (1-C) において、R 7 および R 9 は各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはイオン性親水性基を表し、R 8 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表し、R 10 は複素環基を表す。

【0043】

前記一般式 (1-A)、(1-B) および (1-C) 中、R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、R 8 および R 9 が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基としては、炭素原子数が 1 乃至 20 のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、および 4-スルホブチルが含まれる。

【0044】

R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、R 8 および R 9 が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が 5 乃至 12 のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシルが含まれる。R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、R 8 および R 9 が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が 7 乃至 20 のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル、および 2-フェネチルが含まれる。

【0045】

R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、および R 9 が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が 6 乃至 20 のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルアミノ基、アシルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、および m-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0046】

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1乃至20のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6乃至20のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、前述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオが含まれる。

【0047】

R2で表される複素環基は、5員または6員の複素環が好ましくそれらはさらに縮環していても良い。複素環を構成するヘテロ原子としては、N、S、Oが好ましい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環はさらに置換されていてもよく、置換基の例としては、前述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。好ましい複素環は、6員の含窒素芳香族複素環であり、特にトリアジン、ピリミジン、フタラジンを好ましい例としてあげることが出来る。

【0048】

R8が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。R1、R3、R5、R8が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1乃至20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシプロポキシが含まれる。

【0049】

R8が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6乃至20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、前述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ、p-メトキシフェノキシおよびo-メトキシフェノキシが含まれる。R8が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、前述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。前記アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミドおよび3,5-ジスルホベンズアミドが含まれる。

【0050】

R8が表すスルホニルアミノ基は、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、およびヘテロ環スルホニルアミノ基が含まれ、各々のアルキル基部分、アリール基部分、複素環部分は置換基を有していても良い。前記置換基の例には、前述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1乃至20のスルホニルアミノ基が好ましい。前記スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。R8が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0051】

R8が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1乃至20のウレイド基が好ましい。前

記置換基の例には、アルキル基、アリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。

R7、R8、R9が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2乃至20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

【0052】

R2、R7、R8、R9が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

R8が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

【0053】

R8が表すスルホニル基は、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基もしくはヘテロ環スルホニル基が含まれ、それらは更に置換基を有していても良い。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。スルホニル基の例には、メチルスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。

R2、R8が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1乃至20のアシル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

【0054】

R8が表すアミノ基には、置換基を有するアミノ基および無置換のアミノ基が含まれる。置換基の例にはアルキル基、アリール基、複素環基が含まれる。アミノ基の例には、メチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノおよび2-クロロアニリノが含まれる。

【0055】

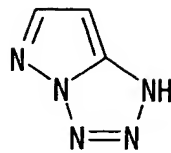
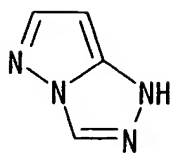
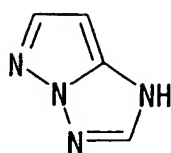
R4、R6、R10で表される複素環基は、一般式(1)のBで表される置換されていてもよい複素環基と同じであり、好ましい例、さらに好ましい例、特に好ましい例も先述のものと同じである。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1乃至12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、前記アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。

【0056】

前記一般式(1-B)中、Zaは-N=、-NH-、または-C(R11)=を表し、ZbおよびZcは各々独立して、-N=または-C(R11)=を表し、R11は水素原子または非金属置換基を表す。R11が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。前記置換基の各々は、R1が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式(1-B)に含まれる2つの5員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

【0057】

【化7】



【0058】

上記で説明した各置換基がさらに置換基を有していても良い場合の置換基の例としては、先述の一般式(1)の複素環A、Bに置換しても良い置換基を挙げることが出来る。

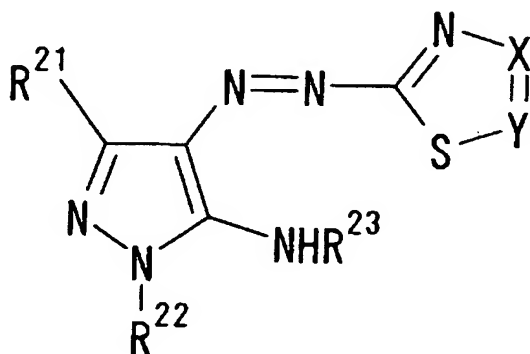
【0059】

上記一般式(1-A)(1-B)(1-C)のうち、好ましいものは一般式(1-A)であるが、中でも下記一般式(1-A1)で表されるものが特に好ましい。

【0060】

一般式(1-A1)

【化8】



【0061】

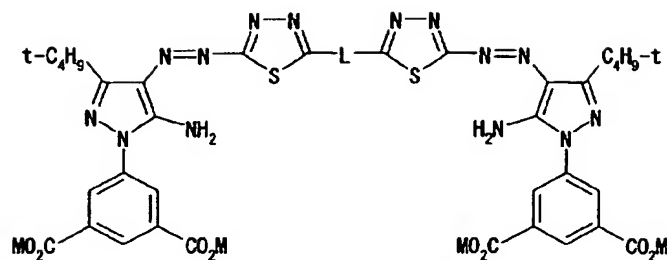
一般式(1-A1)中、 R^{21} 及び R^{23} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。 R^{22} は、水素原子、アリール基または複素環基を表す。X及びYは、一方は窒素原子を表し、他方は $-CR^{24}$ を表す。 R^{24} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アリールオキシ基またはアシルアミノ基を表す。中でも水素原子、アルキル基、アルキル及びアリールチオ基およびアリール基が好ましく、特に水素原子、アルキルチオ基およびアリール基が特に好ましい。それぞれの置換基は、更に置換されていてもよい。

【0062】

本発明で使用する染料としては、特願2003-286844号、特願2002-211683号、特願2002-124832号、特開2003-128953号、特開2003-41160号に記載されたものが挙げられる。なお、本発明に用いることのできる染料は、これらに限定されるものではない。これらの化合物は上記特許の他、特開平2-24191号、特開2001-279145号を参考にして合成することができる。

【0063】

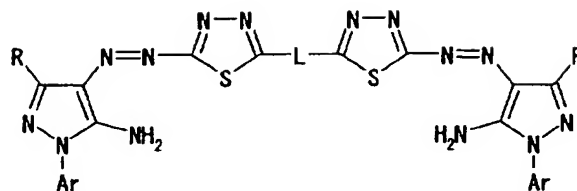
【化 9】



Dye	L	M
1	$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	Na
2	$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	Li
3	$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	Na
4	$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	K
5	$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	Li
6	$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	NH ₄
7	$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	HN(E t) ₃
8	$\text{—SCH}_2\text{CHS—}$ CH ₃	Na
9	$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	Na
10	$\text{—SCH}_2\text{CHCH}_2\text{S—}$ OH	Na
11	$\text{—SCH}_2\text{CHS—}$ CH ₂ OH	Na
12	$\text{—SCH}_2\text{CHS—}$ CO ₂ Na	Na
13		Na
14		Na

【 0 0 6 4 】

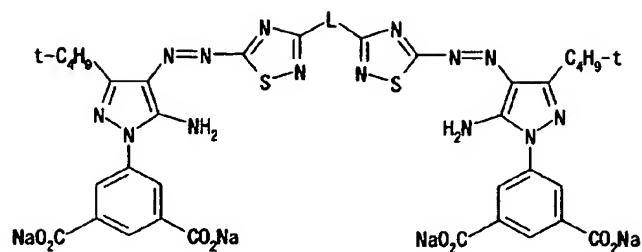
【化 10】



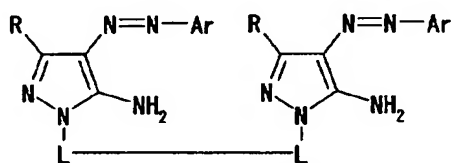
Dye	Ar	L	R
15		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
16		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
17		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
18		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
19		$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
20			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
21		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	Ph
22		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
23		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$

【0065】

【化 1 1】



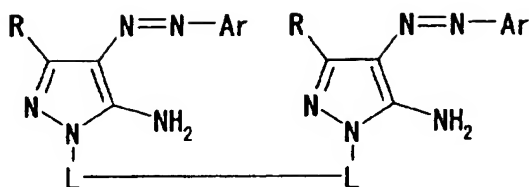
Dye	L
24	$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$
25	



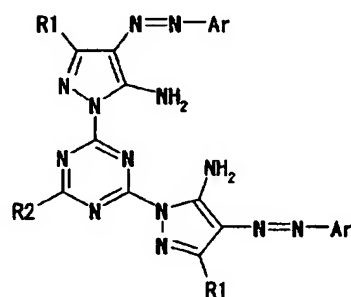
Dye	Ar	L	R
26			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
27			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
28			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
29			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
30			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
31			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
32			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$

【0066】

【化 1 2】



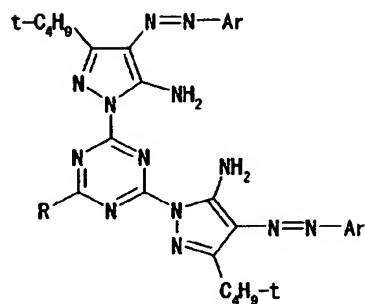
Dye	Ar	L	R
33			$t\text{-C}_4\text{H}_9^-$
34			$t\text{-C}_4\text{H}_9^-$
35			$t\text{-C}_4\text{H}_9^-$



Dye	Ar	R 1	R2
36		$t\text{-C}_4\text{H}_9^-$	
37		$t\text{-C}_4\text{H}_9^-$	$\text{---NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
38		Ph	$\text{---NHC}_{12}\text{H}_{25}\text{---n}$

【0 0 6 7】

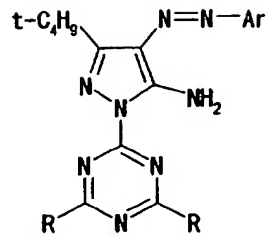
【化 13】



Dye	Ar	R
39		
40		
41		
42		
43		
44		
45		

【0068】

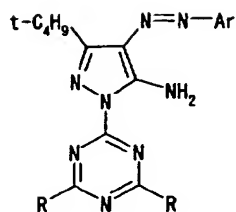
【化 14】



Dye	Ar	R
46		$\text{—NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
47		
48		
49		$\text{—N(CH}_2\text{CO}_2\text{Na)}_2$
50		
51		
52		
53		
54		

【0069】

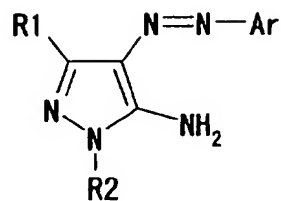
【化 15】



Dye	Ar	R
55		
56		
57		
58		
59		
60		
61		$\text{—NHC}_8\text{H}_{17-n}$
62		$\text{—N}(\text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9-n)_2$ C_2H_5
63		$\text{—NHC}_6\text{H}_{13-n}$

【 0 0 7 0 】

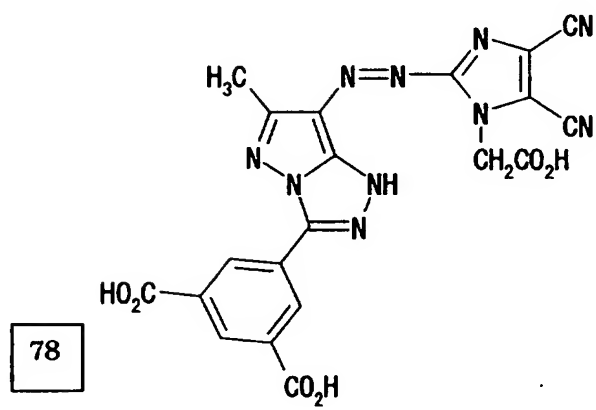
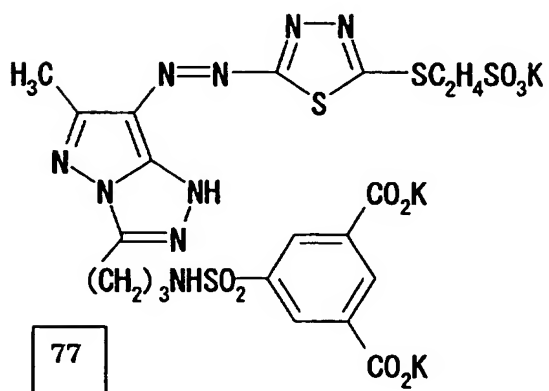
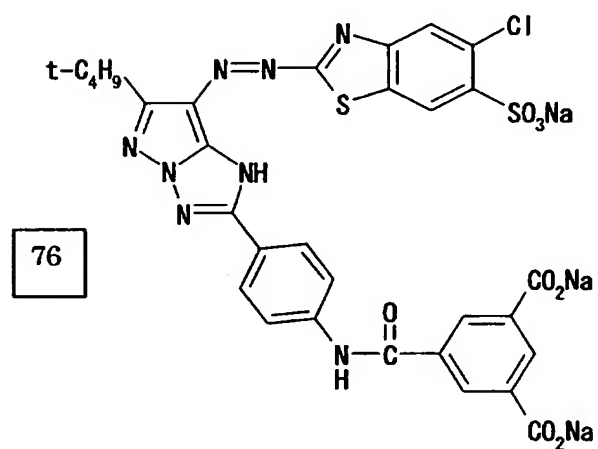
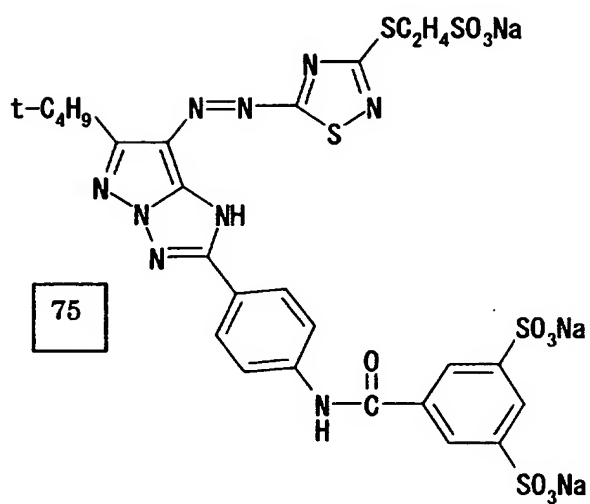
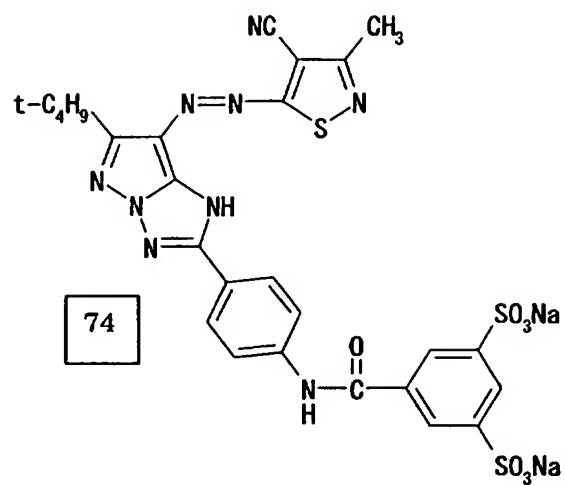
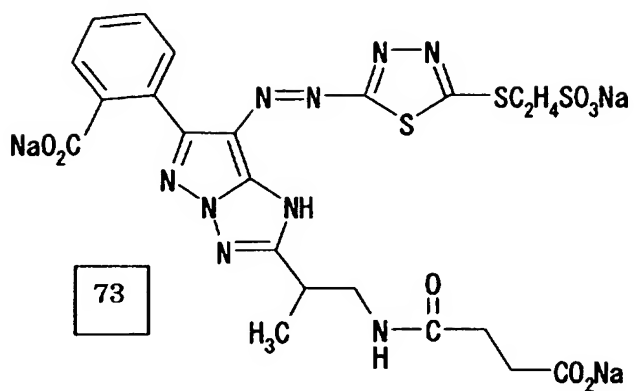
【化 16】



Dye	Ar	R 1	R2
64		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
65			
66		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
67		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
68		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
69		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
70		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
71		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
72		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	

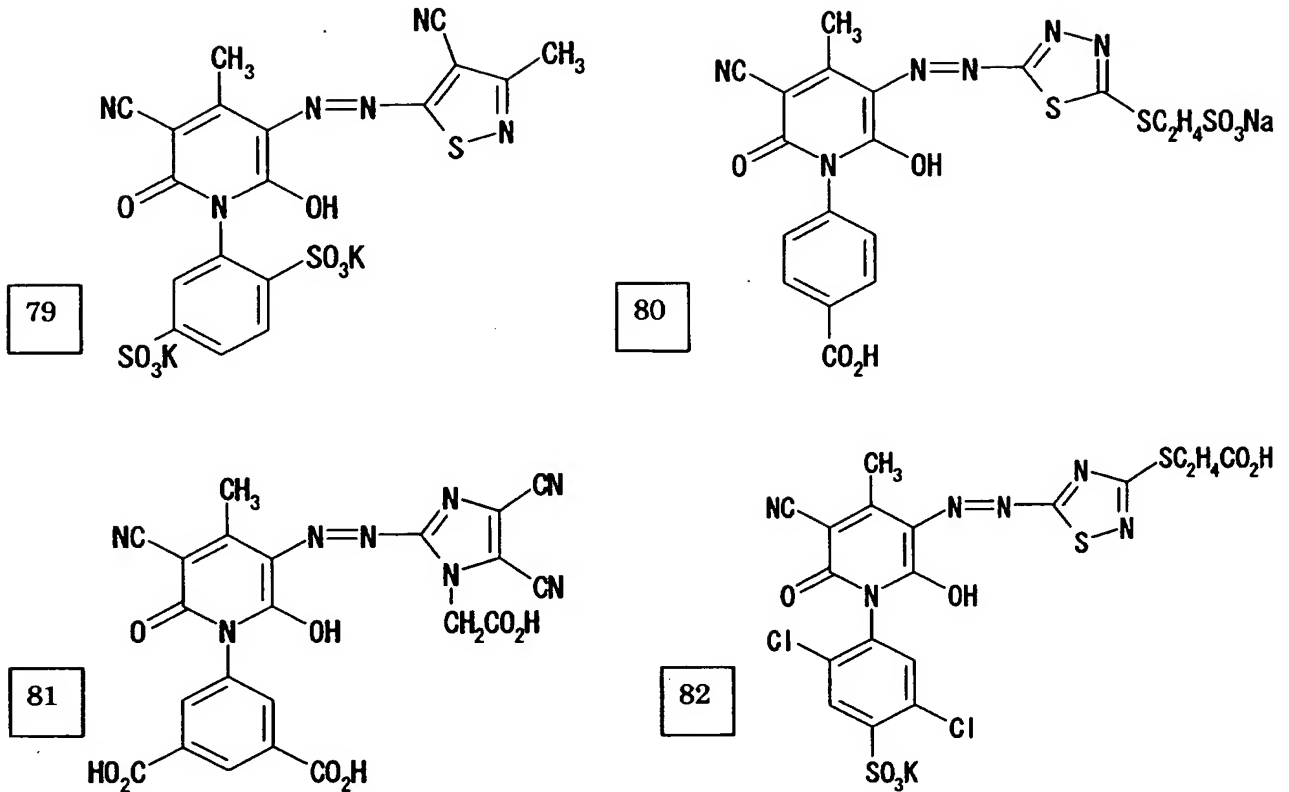
【0071】

【化17】



【0072】

【化 18】



【0073】

本発明は、イエローインク中、一般式(1)で表される染料を好ましくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～15質量%含有する。

【0074】

〔一般式(2)で表される染料〕

一般式(2)で表される染料は、シアン染料であることが好ましい。

【0075】

この染料の特徴は従来のインクジェットインクに用いていたフタロシアニン染料が無置換のフタロシアニンのスルホン化から誘導されたものであるため、置換基の数と位置を特定できない混合物であるのに対して、置換基の数と位置を特定できることである。

【0076】

この染料を含む好ましいシアンインクとしては以下の態様のものが好ましい。

- 1) エプソンPM写真用受像紙上でのXe 1.1W/m²(間欠条件)でTACフィルターありの耐光性が3日間で残色率90%以上あるシアンインク。
- 2) 該インク(シアン)単色を用いて、ステータスAフィルターにおけるシアン反射濃度が0.9～1.1となるように印字した単色部位において、5ppmのオゾン環境に24時間保存した際の色素残存率(褪色後の濃度/初期濃度×100)が60%(好ましくは80%)以上あるシアンインク。
- 3) 2の条件でオゾン褪色させた後、水中に流出するCuイオン量は全染料の20%以下であるシアンインク。
- 4) 特定受像紙に対するインク染み込み量が受像層の上部30%以上まで浸透可能なシアンインク。

【0077】

一般式(2)において、X₂₁、X₂₂、X₂₃およびX₂₄は、それぞれ独立に、-SO-Z₂、-SO₂-Z₂、-SO₂NR₂₁R₂₂、スルホ基、-CONR₂₁R₂₂、または-CO₂R₁を表す。これらの置換基の中でも、-SO-Z₂、-SO₂-Z₂、-SO₂NR₂₁R₂₂お

よび $-\text{CONR}_{21}\text{R}_{22}$ が好ましく、特に $-\text{SO}_2-\text{Z}_2$ および $-\text{SO}_2\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ が好ましく、 $-\text{SO}_2-\text{Z}_2$ が最も好ましい。ここで、その置換基数を表す $a_{21} \sim a_{24}$ のいずれかが 2 以上の数を表す場合、 $\text{X}_{21} \sim \text{X}_{24}$ の内、複数存在するものは同一でも異なっても良く、それぞれ独立に上記のいずれかの基を表す。また、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} が全て $-\text{SO}_2-\text{Z}_2$ であり、かつ各 Z_2 は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-\text{SO}_2-\text{Z}_2$ と $-\text{SO}_2\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ を含んでいてもよい。

【0078】

上記 Z_2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。

【0079】

上記 R_{21} 、 R_{22} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なかでも、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、および置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、および置換複素環基がさらに好ましい。但し、 R_{21} 、 R_{22} がいずれも水素原子であることは好ましくない。

【0080】

R_{21} 、 R_{22} および Z_2 が表す置換もしくは無置換のアルキル基としては、炭素原子数が 1 ～ 30 のアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z_2 、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。なお、アルキル基の炭素原子数は置換基の炭素原子を含まず、他の基についても同様である。

【0081】

R_{21} 、 R_{22} および Z_2 が表す置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、炭素原子数が 5 ～ 30 のシクロアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z_2 、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、およびスルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0082】

R_{21} 、 R_{22} および Z_2 が表す置換もしくは無置換のアルケニル基としては、炭素原子数が 2 ～ 30 のアルケニル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルケニル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z_2 、 R_{21} 、 R_{22} 、 Y_{21} 、 Y_{22} 、 Y_{23} および Y_{24} が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性

親水性基を有していてもよい。

【0083】

R₂₁、R₂₂およびZ₂が表す置換もしくは無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が7～30のアラルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアラルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ₂、R₂₁、R₂₂、Y₂₁、Y₂₂、Y₂₃およびY₂₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0084】

R₂₁、R₂₂およびZ₂が表す置換もしくは無置換のアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ₂、R₂₁、R₂₂、Y₂₁、Y₂₂、Y₂₃およびY₂₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、染料の酸化電位を貴とし堅牢性を向上させるので電子吸引性基が特に好ましい。電子吸引性基としては、ハメットの置換基定数 σ_p 値が正のものが挙げられる。なかでも、ハロゲン原子、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が好ましく、シアノ基、カルボキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が更に好ましい。

【0085】

R₂₁、R₂₂およびZ₂が表す複素環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。以下にR₂₁、R₂₂およびZ₂で表される複素環基を、置換位置を省略して複素環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ペペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。なかでも、芳香族複素環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述のZ₂、R₂₁、R₂₂、Y₂₁、Y₂₂、Y₂₃およびY₂₄が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基は前記アリール基の置換基と、更に好ましい置換基は、前記アリール基の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

【0086】

Y₂₁、Y₂₂、Y₂₃およびY₂₄は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホ

スホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を挙げる事ができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

なかでも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0087】

Z₂、R₂₁、R₂₂、Y₂₁、Y₂₂、Y₂₃およびY₂₄が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げる置換基を更に有してもよい。

炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数7～18の直鎖または分岐鎖アラルキル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基（以上の各基は分岐鎖を有するものが染料の溶解性およびインクの安定性を向上させる理由から好ましく、不斉炭素を有するものが特に好ましい。以上の各基の具体例：例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アリール基（例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2,4-ジ-t-アミルフェニル）、複素環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド）、スルファモイルアミノ基（例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）、アルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）、アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル）、ヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アゾ基（例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイルオキシ基（例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ）、シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ）、イミド基（例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド）、ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ）、スルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル）、ホスホニル基（例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキ

シホスホニル、フェニルホスホニル)、アリアルオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基)が挙げられる。

【0088】

前記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

【0089】

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中少なくとも2個有することが好ましく、スルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも2個有することが特に好ましい。

【0090】

$a_{21} \sim a_{24}$ および $b_{21} \sim b_{24}$ は、それぞれ $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ の置換基数を表す。 $a_{21} \sim a_{24}$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_{21} \sim b_{24}$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。なお、 $a_{21} \sim a_{24}$ および $b_{21} \sim b_{24}$ のいずれかが2以上の整数であるときは、 $X_{21} \sim X_{24}$ および $Y_{21} \sim Y_{24}$ のいずれかは複数個存在することになり、それらは同一でも異なってもよい。

【0091】

a_{21} と b_{21} は、 $a_{21} + b_{21} = 4$ の関係を満たす。特に好ましいのは、 a_{21} が1または2を表し、 b_{21} が3または2を表す組み合わせであり、そのなかでも、 a_{21} が1を表し、 b_{21} が3を表す組み合わせが最も好ましい。

【0092】

a_{22} と b_{22} 、 a_{23} と b_{23} 、 a_{24} と b_{24} の各組み合わせにおいても、 a_{21} と b_{21} の組み合わせと同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

【0093】

Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

Mとして好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が好ましく挙げられる。また、水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂等が好ましく挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl、SiCl₂、VCl、VCl₂、VOCl、FeCl、GaCl、ZrCl等が挙げられる。なかでも、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。

また、L(2価の連結基)を介してPc(フタロシアニン環)が2量体(例えば、Pc-M-L-M-Pc)または3量体を形成してもよく、その時のMはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0094】

Lで表される2価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、メチレン基-CH₂-、およびこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

【0095】

前記一般式(2)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0096】

前記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料のなかでも、前記一般式(5)で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に一般式(5)で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

【0097】

前記一般式(5)において、 $X_{51} \sim X_{54}$ 、 $Y_{51} \sim Y_{58}$ は一般式(2)の中の $X_{21} \sim X_{24}$ 、 $Y_{21} \sim Y_{24}$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、 M_1 は一般式(2)中のMと同義であり、好ましい例も同様である。

【0098】

一般式(5)中、 $a_{51} \sim a_{54}$ は、それぞれ独立に、1または2の整数であり、好ましくは $4 \leq a_{51} + a_{52} + a_{53} + a_{54} \leq 6$ を満たし、特に好ましくは $a_{51} = a_{52} = a_{53} = a_{54} = 1$ のときである。

【0099】

X_{51} 、 X_{52} 、 X_{53} および X_{54} は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_{51} 、 X_{52} 、 X_{53} および X_{54} が全て $-SO_2-Z_5$ であり、かつ各 Z_5 は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-SO_2-Z_5$ と $-SO_2NR_{51}R_{52}$ を含んでいてもよい。

【0100】

一般式(5)で表されるフタロシアニン染料のなかでも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

$X_{51} \sim X_{54}$ としては、それぞれ独立に、 $-SO-Z_5$ 、 $-SO_2-Z_5$ 、 $-SO_2NR_{51}R_{52}$ または $-CONR_{51}R_{52}$ が好ましく、特に $-SO_2-Z_5$ または $-SO_2NR_{51}R_{52}$ が好ましく、 $-SO_2-Z_5$ が最も好ましい。

【0101】

Z_5 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合(ラセミ体での使用)が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0102】

R_{51} 、 R_{52} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基がより好ましい。ただし R_{51} 、 R_{52} が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合(ラセミ体での使用)が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0103】

$Y_{51} \sim Y_{58}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、またはスルホ基であることが好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0104】

$a_{51} \sim a_{54}$ は、それぞれ独立に、1 または 2 であることが好ましく、全てが 1 であることが特に好ましい。

【0105】

M_1 は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特に Cu、Ni、Zn、Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。

【0106】

前記一般式 (5) で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホ基および 4 級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルゲアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

【0107】

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料 1 分子中に少なくとも 2 個有することが好ましく、スルホ基および／またはカルボキシル基を少なくとも 2 個有することが特に好ましい。

【0108】

前記一般式 (5) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0109】

本発明のフタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの 4 つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の σ_p 値の合計で 1.6 以上となるように導入することが好ましい。

【0110】

ハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年 L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (McGraw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96～103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。

【0111】

前記一般式 (2) で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基 X_n ($n=1 \sim 4$) および Y_m ($m=1 \sim 4$) の導入位置および導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。すなわち前記一般式 (2) および (5) で表されるフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。一般式 (5) 中における Y_{51} 、 Y_{52} 、 Y_{53} 、 Y_{54} 、 Y_{55} 、 Y_{56} 、 Y_{57} 、 Y_{58} を各々 1、4、5、8、9、12、13、16 位とする。

(1) β -位置換型：2 およびまたは 3 位、6 およびまたは 7 位、10 およびまたは 11 位、14 およびまたは 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

(2) α -位置換型: 1 およびまたは 4 位、5 およびまたは 8 位、9 およびまたは 12 位、13 およびまたは 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料

(3) α 、 β -位混合置換型: 1 ~ 16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料

【0112】

本明細書中において、構造が異なる（特に、置換位置が異なる）フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α 、 β -位混合置換型を使用する。

【0113】

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(P. 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever 共著、VCH 発行 'Phthalocyanines-Properties and Applications' (P. 1~54) 等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【0114】

一般式 (2) で表されるフタロシアニン化合物は、国際公開 00/17275 号、同 00/08103 号、同 00/08101 号、同 98/41853 号、特開平 10-36471 号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として染料を合成する時には、ヘテロ環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α 、 β -位混合置換型混合物として得られる。

【0115】

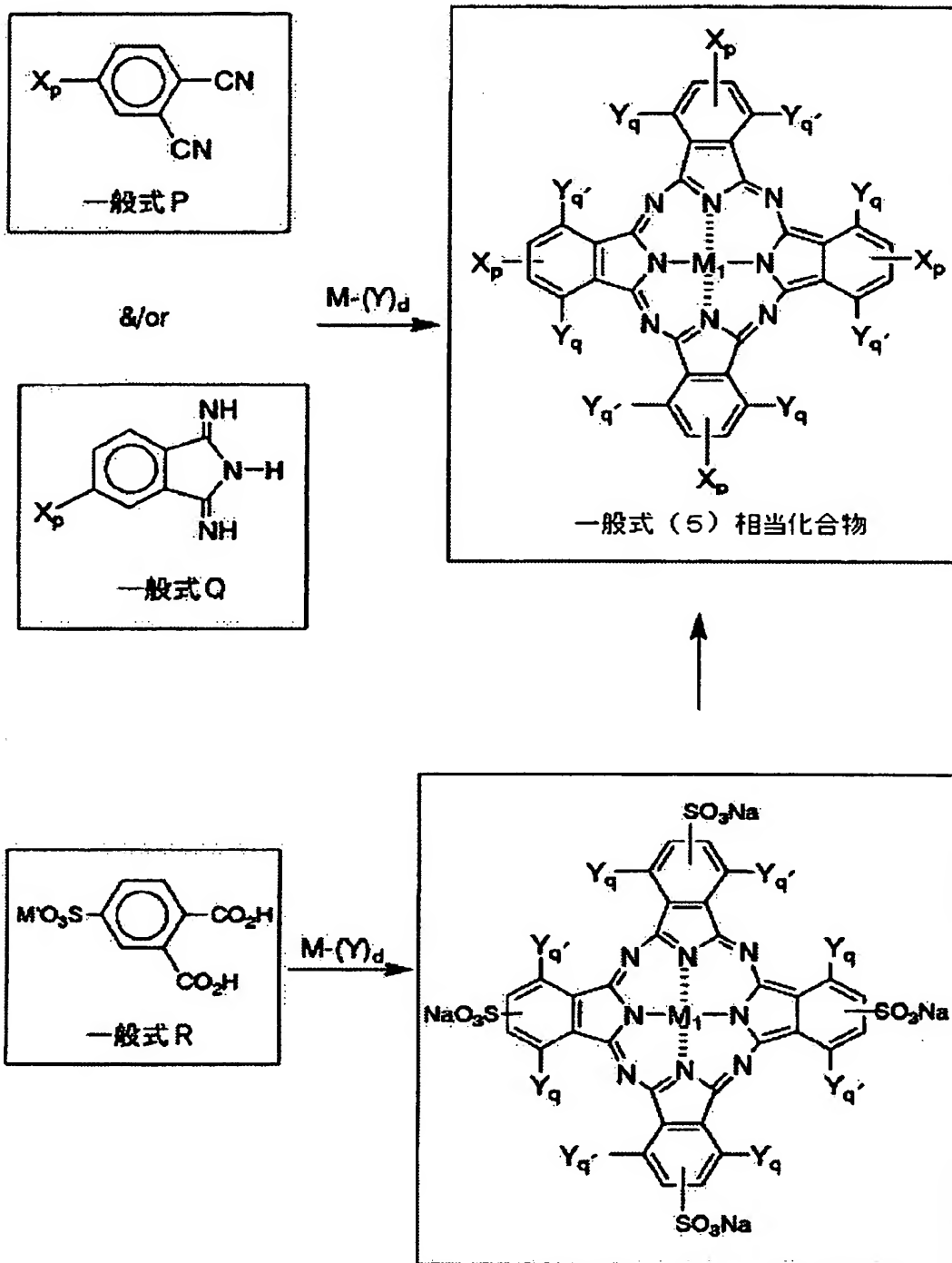
前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0116】

一般式 (5) で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物 P) および/またはジイミノイソインドリン誘導体 (化合物 Q) を一般式 (6) で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式で表される 4-スルホフタロニトリル誘導体 (化合物 R) と一般式 (6) で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。

【0117】

【化 19】



【0118】

上記各式中、 X_p は上記一般式(5)における X_{51} 、 X_{52} 、 X_{53} または X_{54} に相当する。また、 Y_q 、 $Y_{q'}$ は、それぞれ上記一般式(5)における Y_{51} 、 Y_{52} 、 Y_{53} 、 Y_{54} 、 Y_{55} 、 Y_{56} 、 Y_{57} または Y_{58} に相当する。化合物Rにおいて、 M' はカチオンを表す。

【0119】

M' が表すカチオンとしては、Li、Na、Kなどのアルカリ金属イオン、またはトリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンなどの有機カチオンなどが挙げられる。

【0120】

一般式(6)： $M-(Y)_d$

【0121】

一般式(6)中、Mは前記一般式(2)のMおよび前記一般式(5)のM₁と同義であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価または2価の配位子を示し、dは1～4の整数である。

【0122】

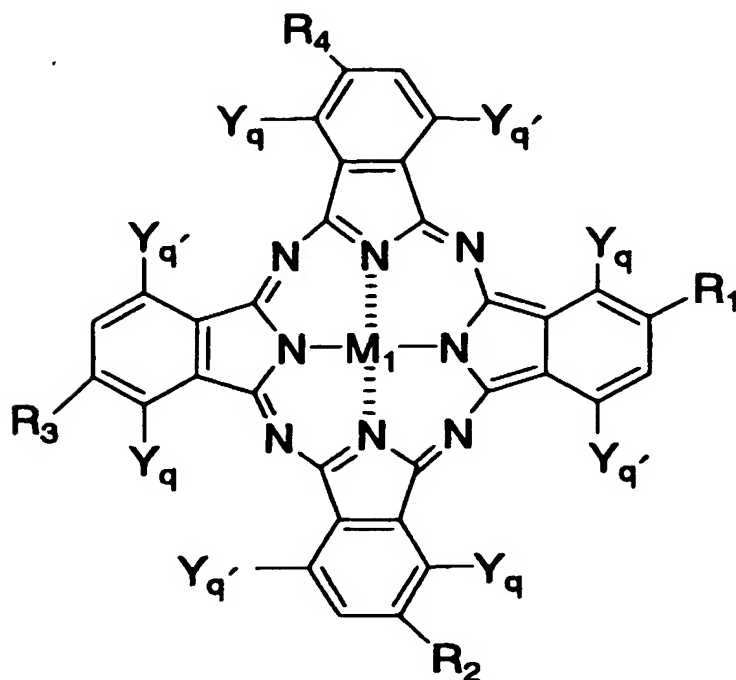
即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に本発明では酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は、一般式(2)のフタロシアニン化合物を合成するための既に述べた方法と比較して極めて優れたものである。

【0123】

かくして得られる前記一般式(5)で表されるフタロシアニン化合物は、通常、X_pの各置換位置における異性体である下記一般式(a)-1～(a)-4で表される化合物の混合物、すなわちβ-位置換型となっている。

【0124】

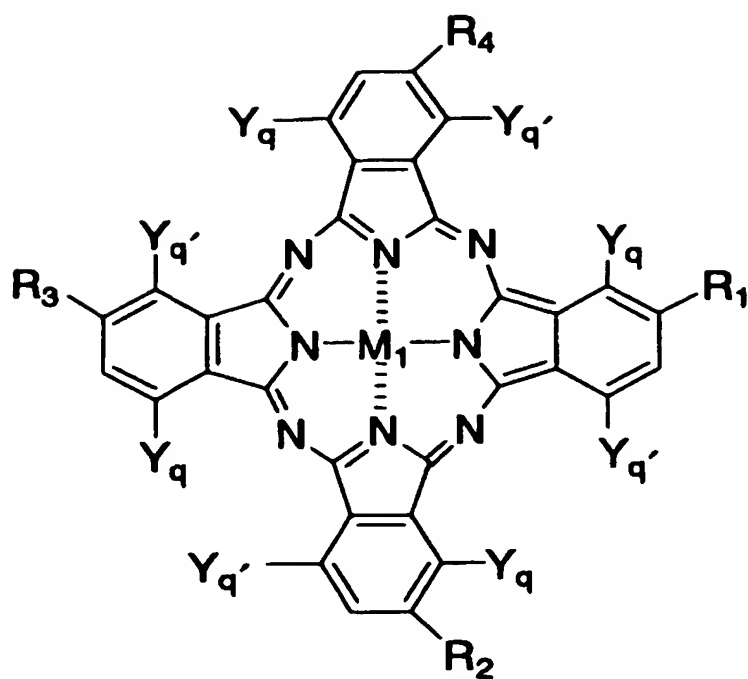
【化20】



一般式(a)-1

【0125】

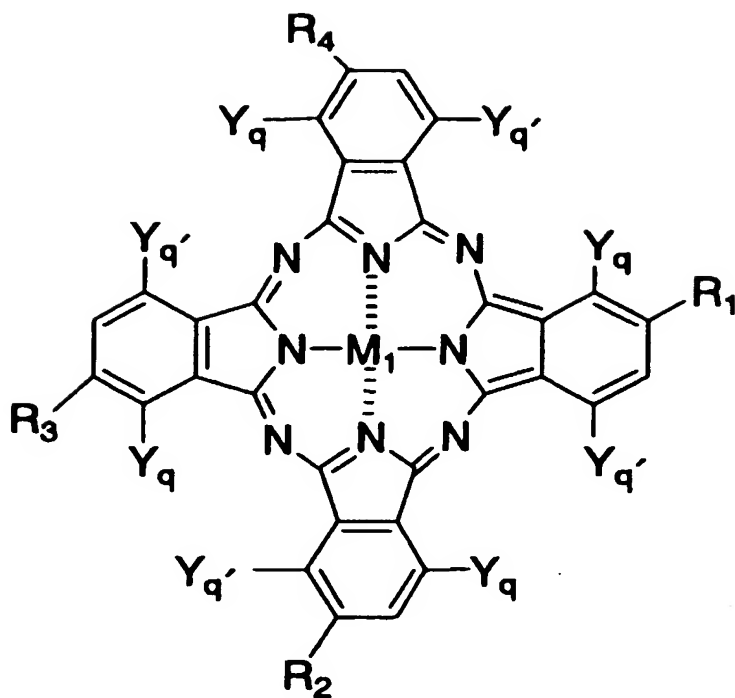
【化 21】



一般式 (a) - 2

【0126】

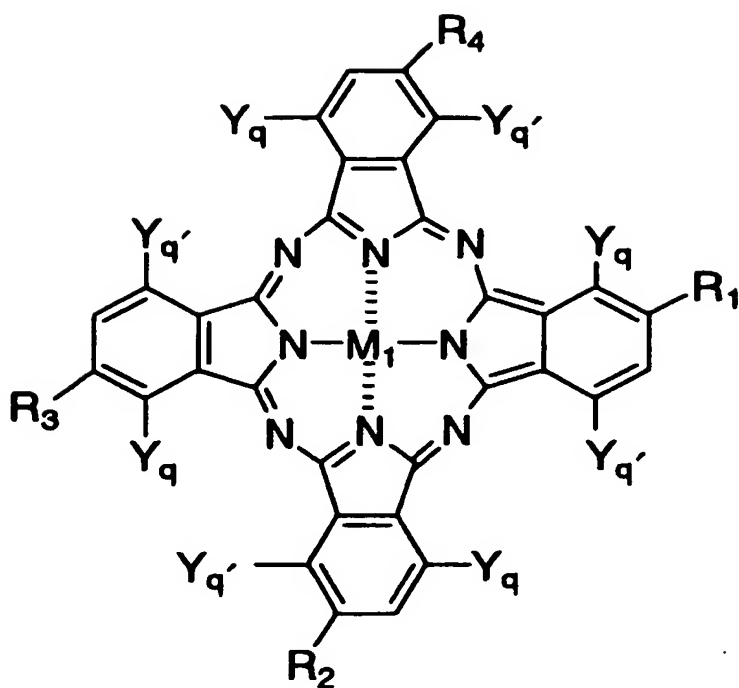
【化 22】



一般式 (a) - 3

【0127】

【化 23】



一般式 (a) - 4

【0128】

上記合成法において、 X_p として全て同一のものを使用すれば X_{51} 、 X_{52} 、 X_{53} および X_{54} が全く同じ置換基である β -位置換型フタロシアニン染料を得ることができる。一方、 X_p として異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。一般式(5)の染料のなかでも、互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できるので、特に好ましい。

【0129】

また、原因は詳細には不明であるが、なかでも、 α 、 β -位混合置換型よりは β -位置換型の方が色相、光堅牢性、オゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にある。

【0130】

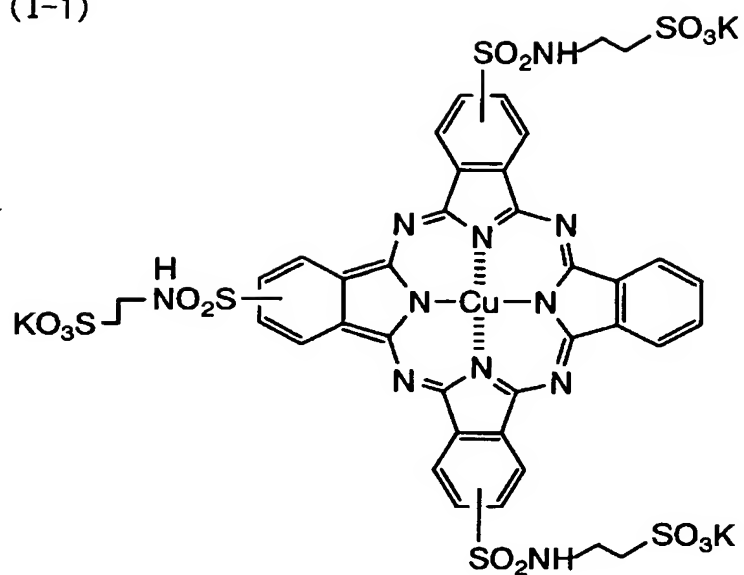
前記一般式(2)および(5)で表されるフタロシアニン染料の具体例(例示化合物I-1~I-12および101~190)を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0131】

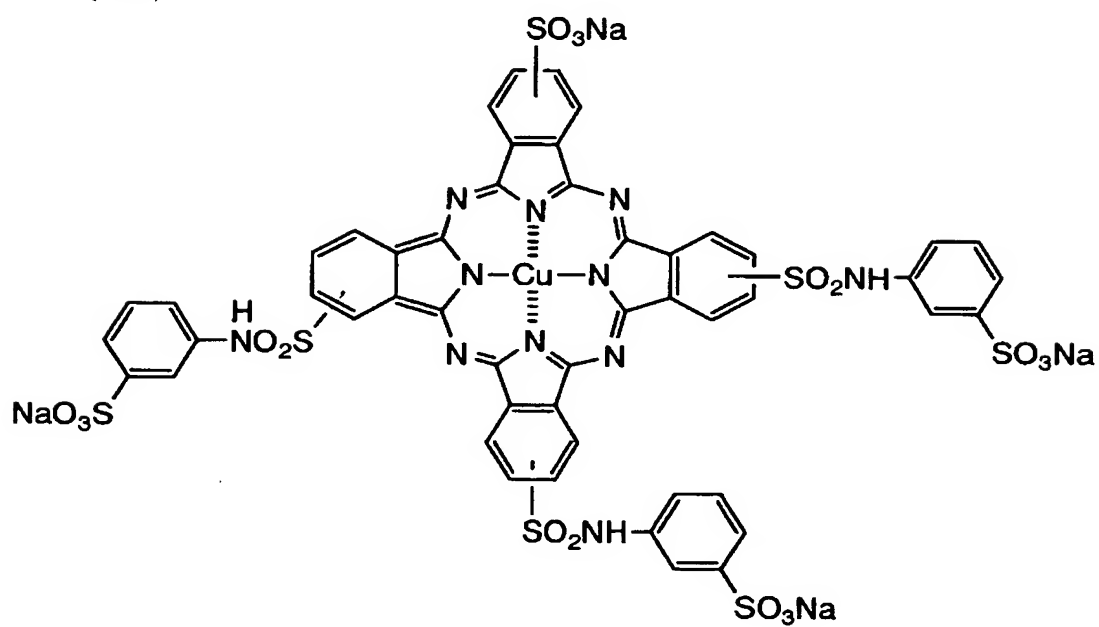
【化 2 4】

例示化合物

(I-1)



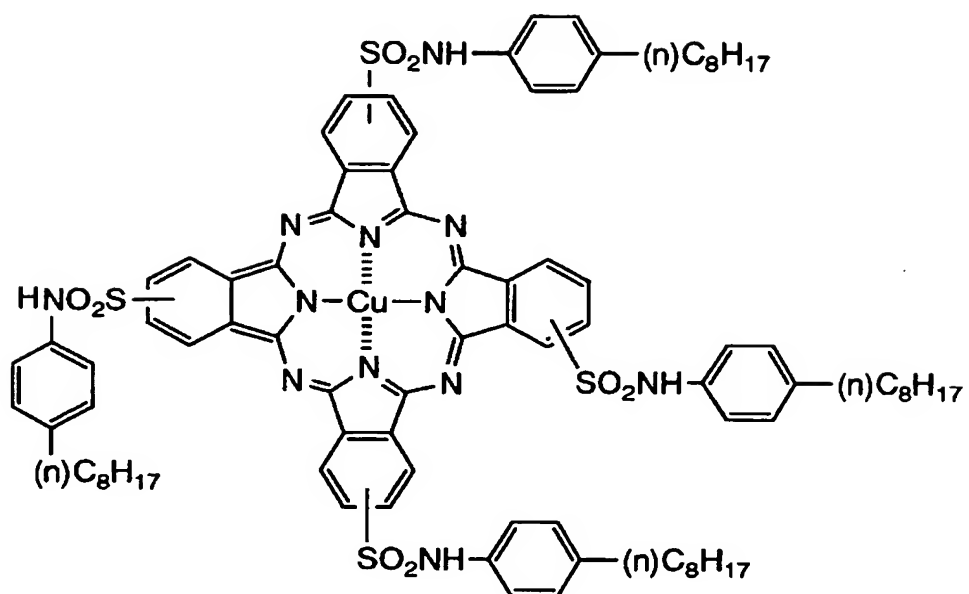
(I-2)



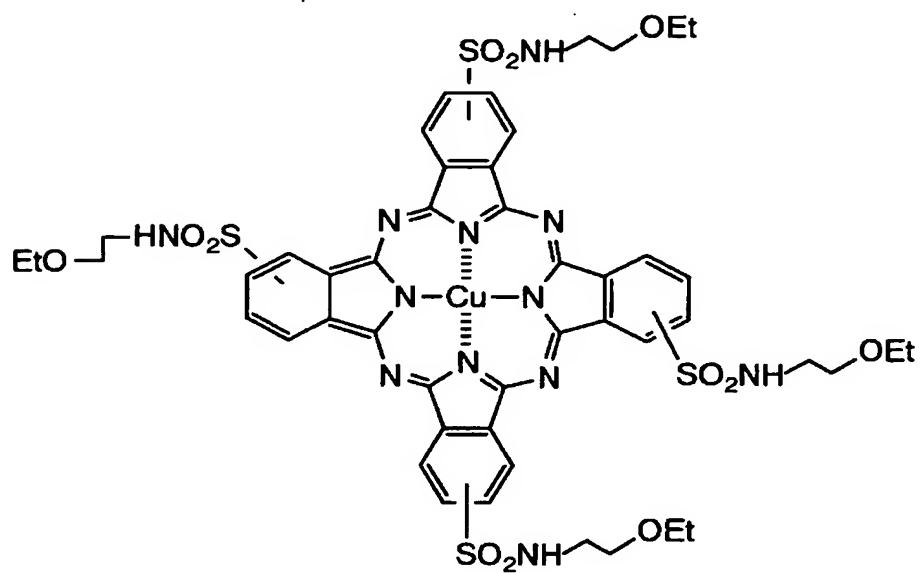
【0132】

【化 25】

(I-3)



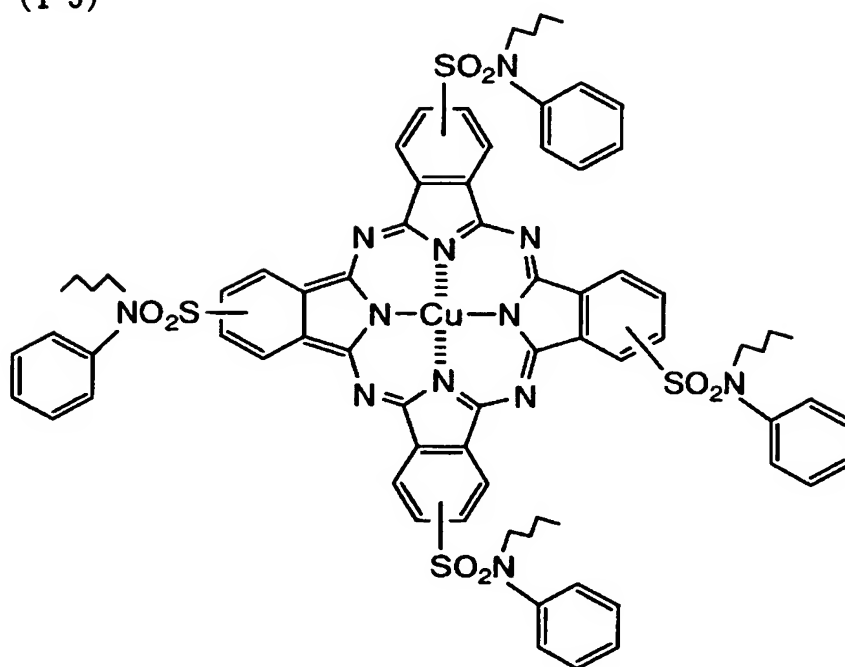
(I-4)



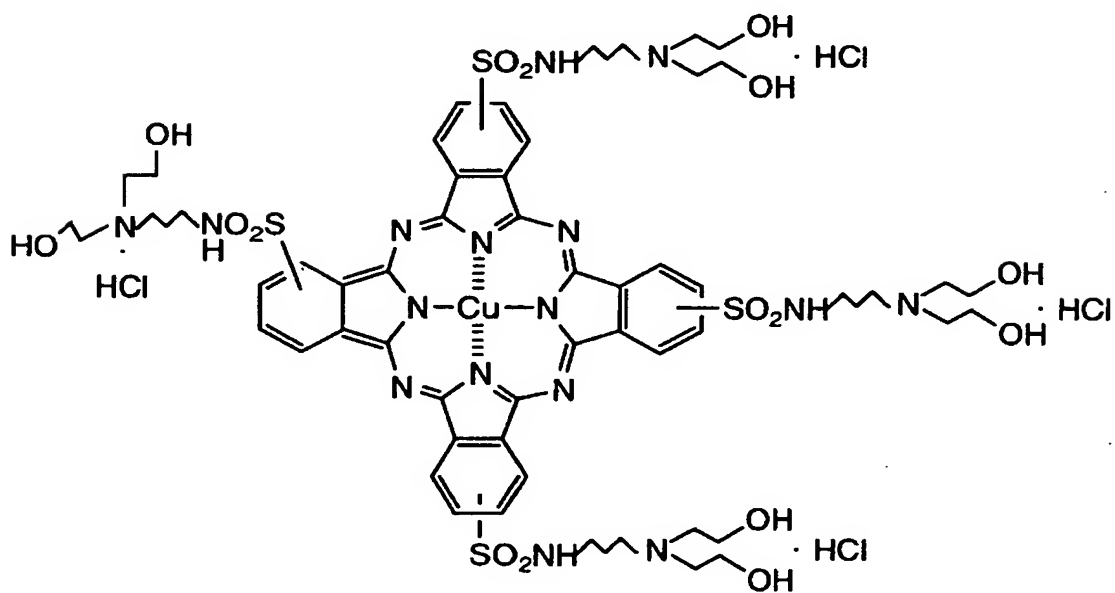
【0133】

【化 26】

(I-5)



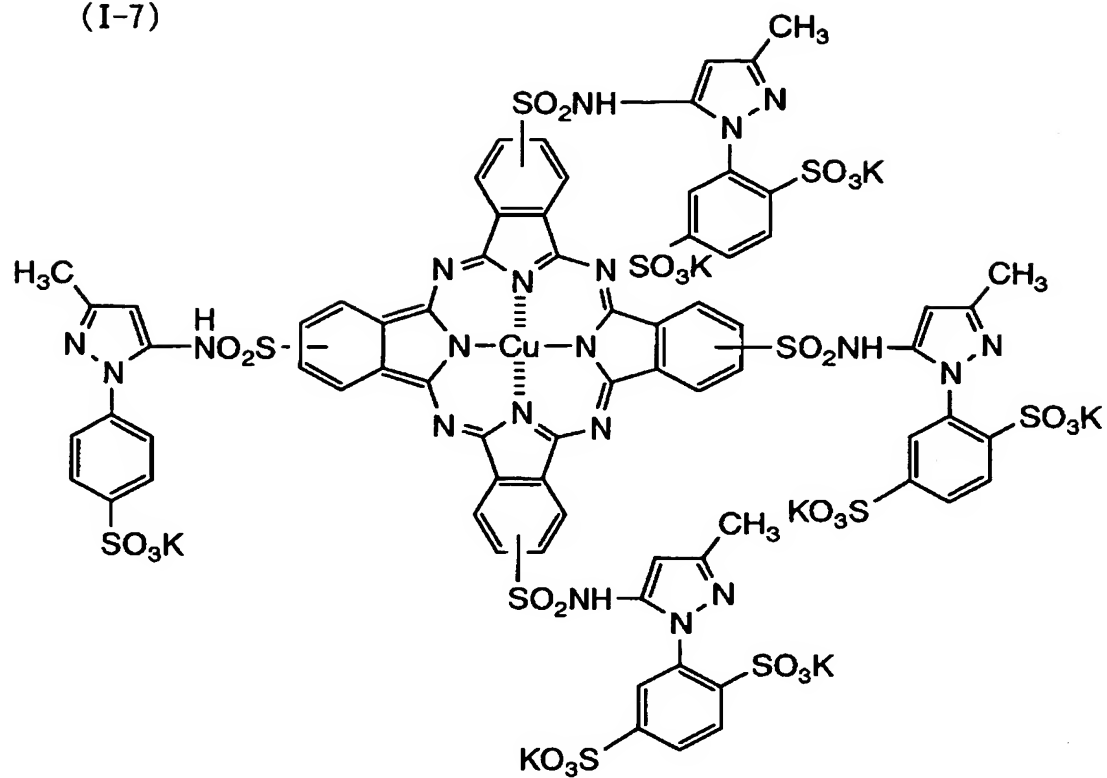
(I-6)



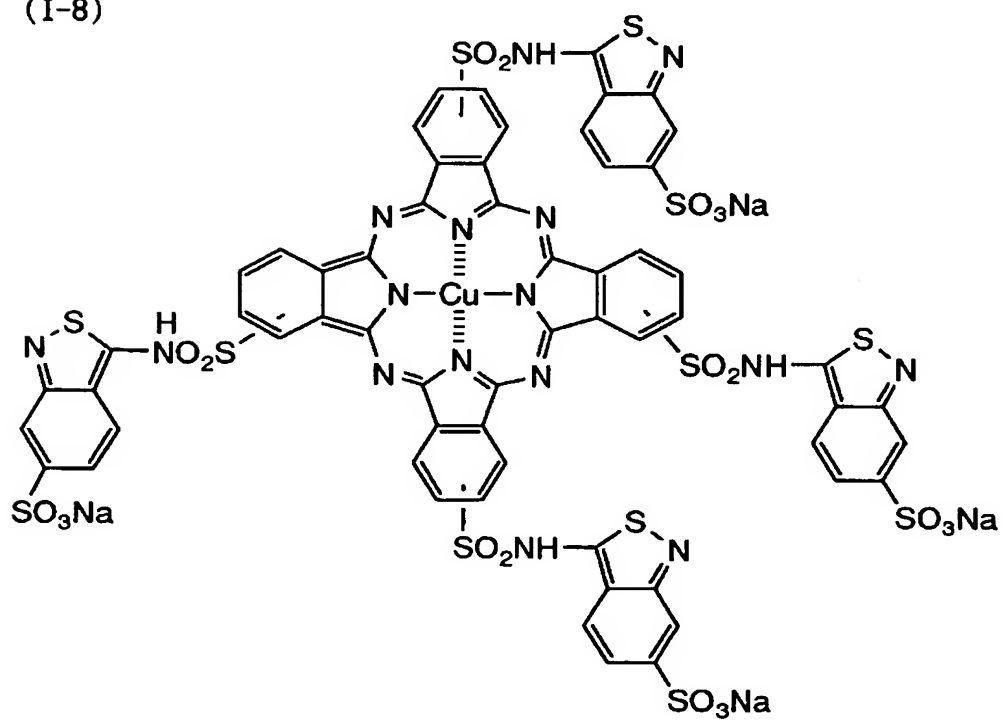
【0134】

【化 27】

(I-7)

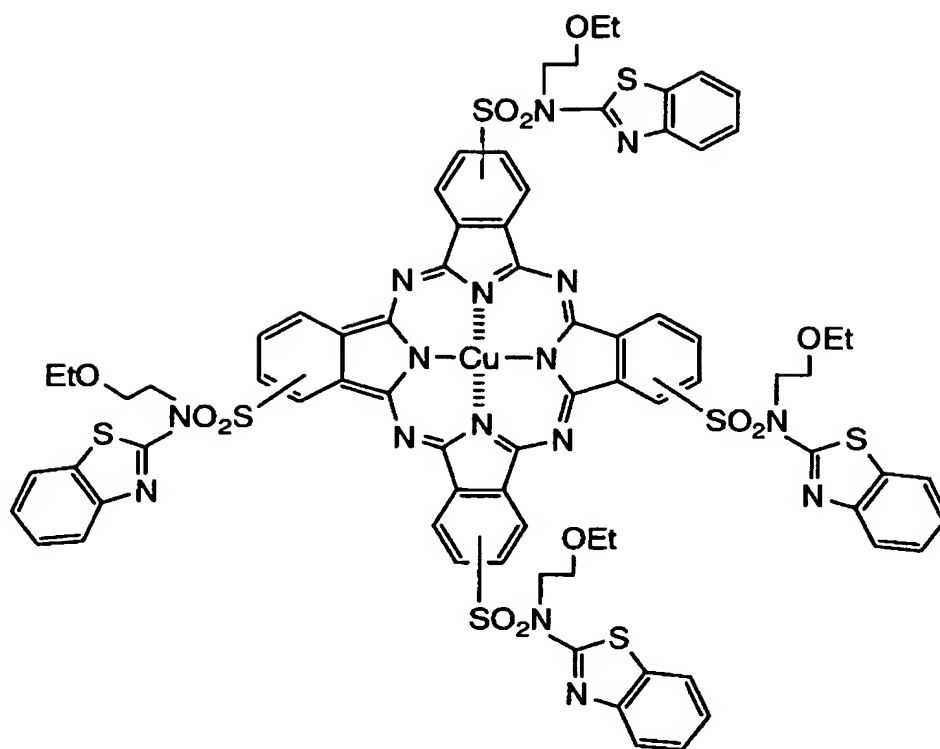


(I-8)

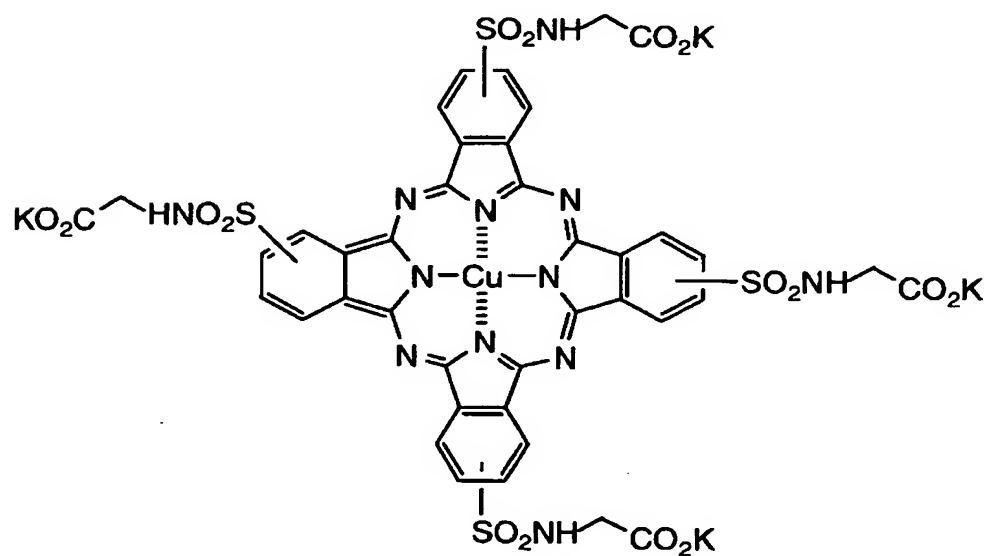


【0135】

【化 28】
(I-9)



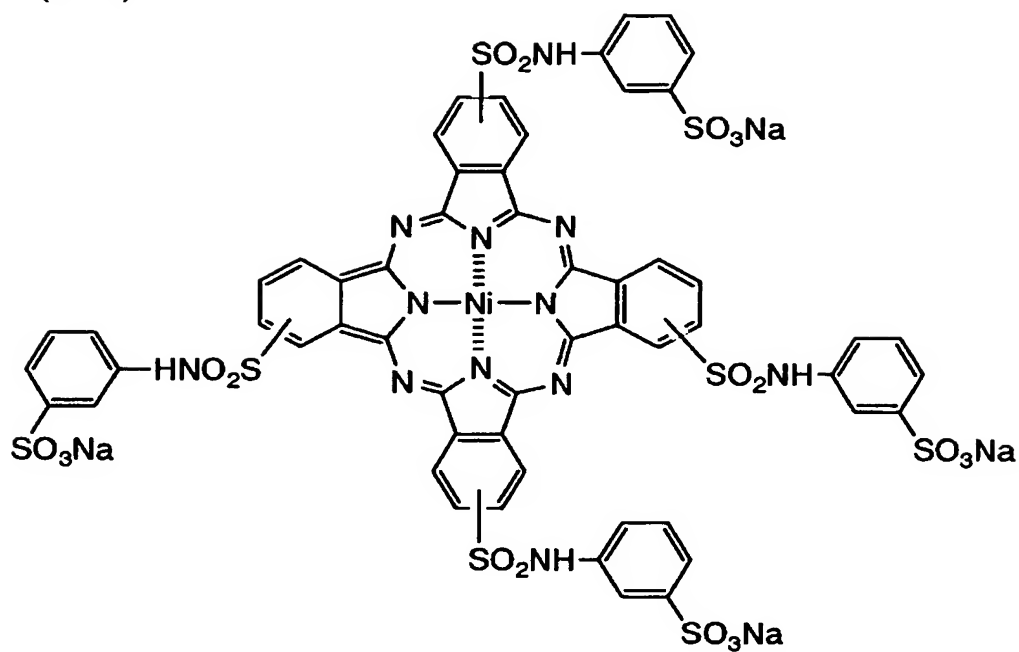
(I-10)



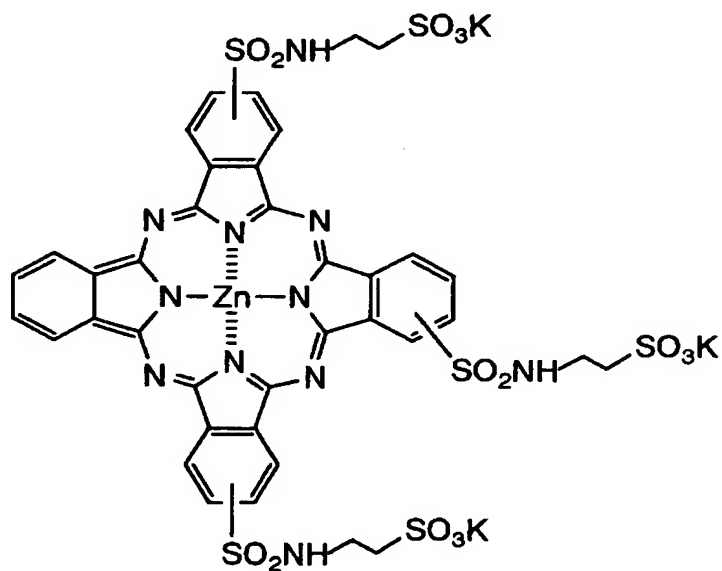
【0136】

【化 29】

(I-11)

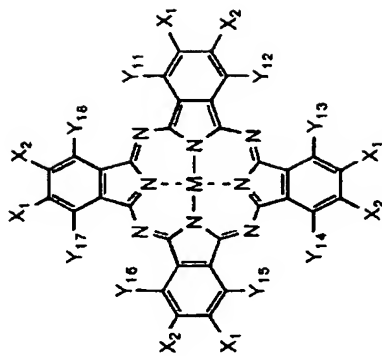


(I-12)




【0137】

【化 30】

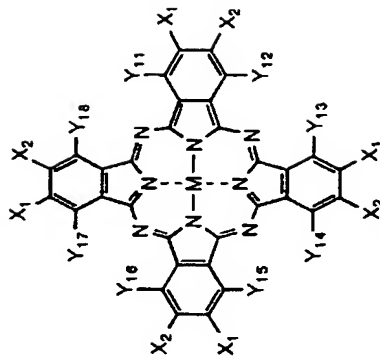


表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

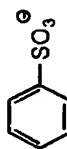
化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
101	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
102	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Na OH	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
103	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li OH	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
104	Cu	-SO ₂ -NH-  -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
105	Ni	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -COONa CH ₂ -COONa	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
106	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -COONa CH ₂ -OH	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
107	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -COOLi CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
108	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
109	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ K	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
110	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₅ -CO ₂ K	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0138】

【化 3 1】

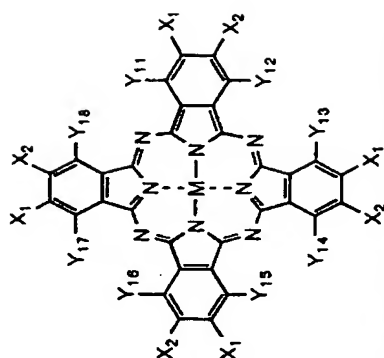


表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
111	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li OH CH ₂ CH-CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
112	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₃ OH CH-CH ₂ -CH ₃	-SO ₃ Li	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
113	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ SO ₃ K OH OH	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
114	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH-CH ₃ OH CH ₃	-SO ₃ Li	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
115	Cu	-SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ · CH ₃ - 	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
116	Cu	-CO-NH-CH ₂ -CH-CH ₂ SO ₃ K OH COOLi	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
117	Cu	-CO-NH-CH-CH ₂ CH ₂ SO ₃ Li COOLi 	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0139】

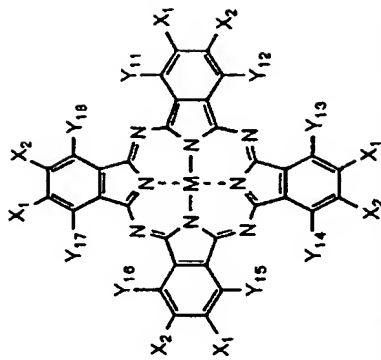
【化 3 2】

表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
118	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Li}$	H	H	H	H	H
119	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	H	H	H	H	H
120	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{COOLi}$	H	H	H	H	H
121	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H	H	H	H
122	Cu	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	H	H	H	H	H
123	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{t})$	H	H	H	H	H
124	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	H	H	H	H	H

【0140】

【化 3 3】

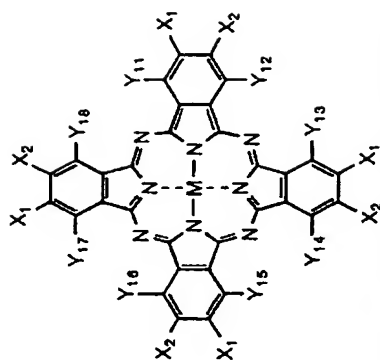


表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
125	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
126	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
127	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
128	Zn	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
129	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-H	-H, -Cl	-H, -Cl	-H, -Cl	-H, -Cl
130	Cu	$-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{I})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
131	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【0141】

【化 3 4】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
132	Cu	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{n}) \\ \\ \text{—SO}_2\text{NH—} \end{array}$	—H	—H	—H	—H	—H
133	Cu	$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \\ \text{—SO}_2\text{NH—} \end{array}$	—H	—H	—H	—H	—H
134	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{—SO}_2\text{NH—} \end{array}$	—H	—H	—H	—H	—H
135	Cu	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{Na} \\ \\ \text{—SO}_2\text{—} \end{array}$	—H	—H	—H	—H	—H
136	Cu	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{—SO}_2\text{N—} \end{array}$	—H	—H	—H	—H	—H

【0 1 4 2】

【化 3 5】

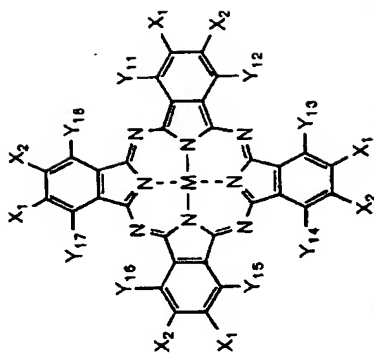


表 中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
137	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
138	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
139	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
140	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【 0 1 4 3 】

【化 3 6】

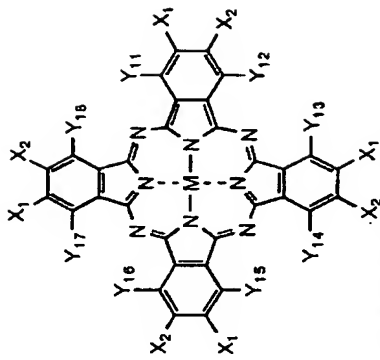



表 中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
141	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—CH(CH}_2\text{COONa)—CH}_2\text{—CO—N—(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
142	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—C}_6\text{H}_4\text{—NHC(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{Li}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
143	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH(OH)—CH(COOK)—CO—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{—SO}_3\text{K}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
144	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH—CO—C}_6\text{H}_4\text{—CO—NH—CH(COOLi)—CH}_2\text{—COOLi}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H
145	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	H	H, H	H, H	H, H	H, H

【0 1 4 4】

【化 37】

化合物 No.	M	R ₁₁	m	R ₁₂	n
146	Cu	$\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH--SO}_3\text{Li}$ CH ₃	3	$\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH--CH}_3$ OH	1
147	Cu	$\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH--CH}_3$ OH	1
148	Cu	$\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH--SO}_3\text{Li}$ CH ₃	3	$\text{--SO}_2\text{NH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$	1
149	Cu	$\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH--SO}_3\text{Li}$ CH ₃	2	$\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CO--N--(CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH)}_2$	2
150	Cu	$\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{CH}_2\text{--COONa}$	3	$\text{--SO}_2\text{NH--CH--CH}_2\text{OH}$ CH ₃	1
151	Cu	$\text{--SO}_2\text{--NH--SO}_2\text{NH--CH}_2\text{--CH--SO}_3\text{Li}$ OH 	3	$\text{--SO}_2\text{NH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$	1
152	Cu	$\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH--SO}_3\text{Li}$ CH ₃	2.5	$\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$	1.5
153	Cu	$\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH--SO}_3\text{Na}$ CH ₃	2	$\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CO--N--(CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH)}_2$	2
154	Cu	$\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_3\text{Li}$	3	$\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH--CH}_3$ OH	1
155	Cu	$\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--COOK}$	2	$\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_2\text{--NH--CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--COOK}$ OH	2
156	Cu	$\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_3\text{Li}$	3	$\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH--SO}_3\text{Li}$ OH	1
157	Cu	$\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--SO}_3\text{Li}$	2	$\text{--SO}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CO}_2\text{--CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--COOK}$ OH	2







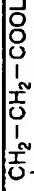











【0145】

【化 38】

化合物 No.	M	R ₁₁	m	R ₁₂	n
158	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{NH—CH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—OH}$	1
159	Cu	$\text{—SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	1
160	Cu	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$	3	$\text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N—CH}_2\text{—COONa}$	1
161	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	1
162	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2
163	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	3	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—OH}$	1
164	Cu	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\text{—SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2
165	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{K}$	3	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	1
166	Cu	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{NH—CH}_2\text{—COONa}$	3	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	1
167	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$	2.5	$\text{—CO—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N—}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH})_2$	1.5
168	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Na}$	2	$\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—N—}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH})_2$	2
169	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{Li}$	3	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	1
170	Cu	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{COOK}$	2	$\text{—CO}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—SO}_2\text{—NH—CH}_2\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—COOK}$	2

【0146】

【化 3 9】

化合物 No.	M	R ₁₁	m	R ₁₂	n
171	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 	1
172	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOK}$ 	2
173	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ 	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$ 	2
174	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ 	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ 	1
175	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOLi}$ 	2
176	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ 	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 	1
177	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ 	1
178	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 	1
179	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ 	2
180	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ 	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
181	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 	1
182	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ 	2.5	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 	1.5

【0 1 4 7】

【化 40】

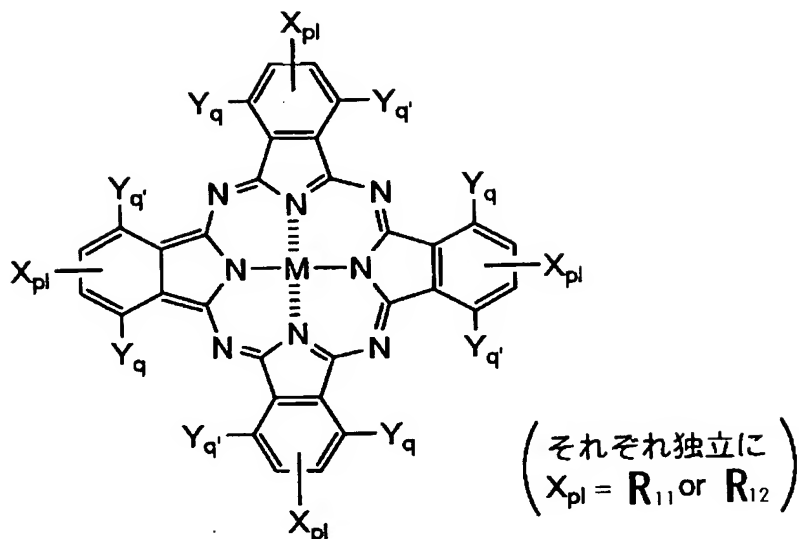
化合物 No.	M	R ₁₁	m	R ₁₂	n
183	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SC}_2\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	2
184	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
185	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
186	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
187	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1
188	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
189	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
190	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1

【0148】

なお、化合物No. 146～190で示されるフタロシアニン化合物の構造は下記の通りである。なお、m、nは置換数を示す。

【0149】

【化 4 1】



【0150】

前記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従って合成することが可能である。また、一般式(5)で表されるフタロシアニン染料は、前記した合成方法の他に、特開2001-226275号、同2001-96610号、同2001-47013号、同2001-193638号の各公報に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体および合成ルートについてはこれらに限定されるものでない。

【0151】

本発明のインクセット、特に好ましくはインクジェット用インクセットは、シアンインク中、一般式(2)で表される染料を好ましくは、0.2~20質量%含有し、より好ましくは、0.5~15質量%含有する。

【0152】

[一般式(3)で表される染料]

一般式(3)で表される染料は、マゼンタ染料であることが好ましい。

【0153】

本発明に用いられる上記染料は、(複素環A)-N=N-(複素環B)で表される発色団を有する型の染料構造を有し、アゾ基が、少なくともその一方に芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分として直結させた構造であり、芳香族環アミノ基またはヘテロ環アミノ基含有構造を助色団として有することが好ましく、さらにはアゾ染料の α 水素を除去することが好ましく、これらにより同染料の酸化電位を高めることができる。酸化電位を高める手段は、具体的には特願2001-254878に記載されている。

【0154】

この染料のオゾンガスに対する強制褪色速度定数は、好ましくは 5.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下、更に好ましくは 3.0×10^{-2} [hour⁻¹] 以下、より好ましくは 1.5×10^{-2} [hour⁻¹] 以下であることがよい。

【0155】

オゾンガスに対する強制褪色速度定数の測定は、当該インクのみを反射型受像媒体に印刷して得られた画像の該インクの主分光吸収領域の色であってステータスAのフィルターを通して測定した反射濃度が0.90~1.10の濃度の着色領域を初期濃度点として選択し、この初期濃度を開始濃度(=100%)とする。この画像を5mg/Lのオゾン濃度を常時維持するオゾン褪色試験機を用いて褪色させ、その濃度が初期濃度の80%となるまでの時間を測定し、この時間の逆数[hour⁻¹]を求め、褪色濃度と時間関係が一次反応の速度式に従うとの仮定のもとに、褪色反応速度定数とする。したがって、求められる褪色速度定

数は当該インクによって印画された着色領域の褪色速度定数であるが、本明細書では、この値をインクの褪色速度定数として用いる。

【0156】

試験用の印画パッチは、JISコード2223の黒四角記号を印字したパッチ、マクベスチャートの階段状カラーパッチ、そのほか測定面積が得られる任意の階段濃度パッチを用いることができる。

【0157】

測定用に印画される反射画像（階段状カラーパッチ）の反射濃度は、国際規格ISO 5-4（反射濃度の幾何条件）を満たした濃度計によりステータスAフィルターを透した測定光で求められた濃度である。

【0158】

オゾンガスに対する強制褪色速度定数測定用の試験チャンバーには、内部のオゾンガス濃度を定常的に5mg/Lに維持可能なオゾン発生装置（例えば乾燥空気に交流電圧を印可する高圧放電方式）が設けられ、曝気温度は25℃に調節される。

【0159】

なお、この強制褪色速度定数は、光化学スモッグ、自動車排気、家具の塗装面や絨毯などからの有機蒸気、明室の額縁内の発生ガスなどの環境中の酸化性雰囲気による酸化の受け易さの指標であって、オゾンガスによってこれらの酸化性雰囲気を代表させた指標である。

【0160】

この染料を用いたマゼンタ用インクとしては、 λ_{\max} が500～580nmであることが色相の点で優れており、さらに最大吸収波長の長波側と短波側の半値幅が小さい、すなわちシャープな吸収であることが好ましい。具体的には特開2002-309133号公報に記載されている。また α 位（例えば、一般式（3-A）のR₃₂）にメチル基を導入することにより吸収のシャープ化を具現できる。

【0161】

一般式（3）において、A₃₁は5員複素環基を表す。

B₃₁およびB₃₂は各々=C R₃₁—、—C R₃₂=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=C R₃₁—または—C R₃₂=を表す。R₃₅およびR₃₆は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

【0162】

G₃、R₃₁およびR₃₂は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルコキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルコキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルコキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリアルスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R₃₁とR₃₅、あるいはR₃₅とR₃₆が結合して5～6員環を形成しても良い。

【0163】

一般式（3）の染料について更に詳細に説明する。

一般式（3）において、A₃₁は5員複素環基を表すが、複素環のヘテロ原子の例には、

N、O、およびSを挙げることができる。好ましくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。A₃₁の好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げる事ができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式(a)から(f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0164】

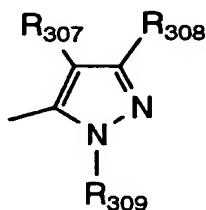
上記一般式(a)から(f)において、R₃₀₇からR₃₂₀は一般式(3)におけるG₃、R₃₁、R₃₂と同じ置換基を表す。

一般式(a)から(f)のうち、好ましいのは一般式(a)、(b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(a)で表されるピラゾール環である。

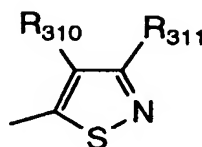
【0165】

【化42】

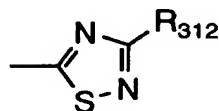
一般式(a)



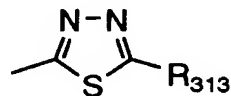
(b)



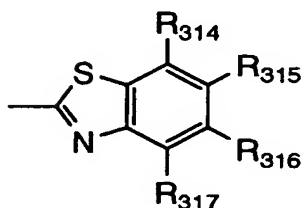
(c)



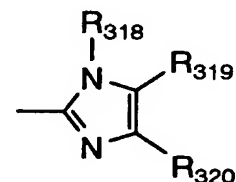
(d)



(e)



(f)



【0166】

一般式(3)において、B₃₁およびB₃₂は各々=C R₃₁—および—C R₃₂=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=C R₃₁—または—C R₃₂=を表すが、各々=C R₃₁—、—C R₃₂=を表すものがより好ましい。

【0167】

R₃₅およびR₃₆は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

【0168】

R₃₅、R₃₆は好ましくは、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げる事ができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましく

は、水素原子、アリール基、複素環基である。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。ただし、 R_{35} および R_{36} が同時に水素原子であることはない。

【0169】

G_3 、 R_{31} および R_{32} は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

【0170】

G_3 としては水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、またはヘテロ環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アミノ基（好ましくは、アニリノ基）、アシルアミノ基が最も好ましい。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

【0171】

R_{31} 、 R_{32} として好ましいものは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げる事ができる。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R_{31} と R_{35} 、あるいは R_{35} と R_{36} が結合して5～6員環を形成しても良い。

【0172】

A_{31} が置換基を有する場合、または R_{31} 、 R_{32} 、 R_{35} 、 R_{36} または G_3 の置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記 G_3 、 R_{31} 、 R_{32} で挙げた置換基を挙げる事ができる。

【0173】

本発明の染料が水溶性染料である場合には、 A_{31} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 G_3 上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

【0174】

本明細書において使用される用語（置換基）について説明する。これら用語は一般式（3）及び後述の一般式（3-A）における異なる符号間であっても共通である。

【0175】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0176】

脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニ

ル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。本明細書で、「置換アルキル基」等に用いる「置換」とは、「アルキル基」等に存在する水素原子が上記G₃、R₃₁、R₃₂で挙げた置換基等で置換されていることを示す。

【0177】

脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0178】

芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。

芳香族基の例には、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基およびm-（3-スルホプロピルアミノ）フェニル基が含まれる。

【0179】

複素環基には、置換複素環基が含まれる。複素環基は、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。前記複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。前記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。前記複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0180】

カルバモイル基には、置換カルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0181】

アルコキシカルボニル基には、置換アルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0182】

アリールオキシカルボニル基には、置換アリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0183】

ヘテロ環オキシカルボニル基には、置換ヘテロ環オキシカルボニル基が含まれる。ヘテロ環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記ヘテロ環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のヘテロ環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジリオキシカルボニル基が含まれる。

【0184】

アシル基には、置換アシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0185】

アルコキシ基には、置換アルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0186】

アリールオキシ基には、置換アリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0187】

ヘテロ環オキシ基には、置換ヘテロ環オキシ基が含まれる。ヘテロ環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記ヘテロ環オキシ基としては、炭素原子数が2～20のヘテロ環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0188】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0189】

アシルオキシ基には、置換アシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0190】

カルバモイルオキシ基には、置換カルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0191】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換アルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0192】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換アリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0193】

アミノ基には、置換アミノ基が含まれる。該置換基としてはアルキル基、アリール基または複素環基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基には、置換アルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

【0194】

アリールアミノ基には、置換アリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、

ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

【0195】

ヘテロ環アミノ基には、置換ヘテロ環アミノ基が含まれる。ヘテロ環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記ヘテロ環アミノ基としては、炭素数2～20個のヘテロ環アミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

【0196】

アシルアミノ基には、置換アシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3,5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0197】

ウレイド基には、置換ウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0198】

スルファモイルアミノ基には、置換スルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0199】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換アルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0200】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換アリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0201】

アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基には、置換アルキルスルホニルアミノ基及び置換アリールスルホニルアミノ基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のアルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニルメチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0202】

ヘテロ環スルホニルアミノ基には、置換ヘテロ環スルホニルアミノ基が含まれる。ヘテロ環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記ヘテロ環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のヘテロ環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環スルホニルアミノ基の例には、2-チエニルスルホニルアミノ基、3-ピリジルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0203】

アルキルチオ基、アリールチオ基及びヘテロ環チオ基には、置換アルキルチオ基、置換

アリールチオ基及び置換ヘテロ環チオ基が含まれる。ヘテロ環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及びヘテロ環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基、アリールチオ基及びヘテロ環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0204】

アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基には、置換アルキルスルホニル基および置換アリールスルホニル基が含まれる。アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基をあげる事ができる。

【0205】

ヘテロ環スルホニル基には、置換ヘテロ環スルホニル基が含まれる。ヘテロ環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記ヘテロ環スルホニル基としては、炭素原子数が1~20のヘテロ環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環スルホニル基の例には、2-チエニルスルホニル基、3-ピリジルスルホニル基が含まれる。

【0206】

アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基には、置換アルキルスルフィニル基および置換アリールスルフィニル基が含まれる。アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基をあげる事ができる。

【0207】

ヘテロ環スルフィニル基には、置換ヘテロ環スルフィニル基が含まれる。ヘテロ環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記ヘテロ環スルフィニル基としては、炭素原子数が1~20のヘテロ環スルフィニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環スルフィニル基の例には、4-ピリジルスルフィニル基が含まれる。

【0208】

スルファモイル基には、置換スルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

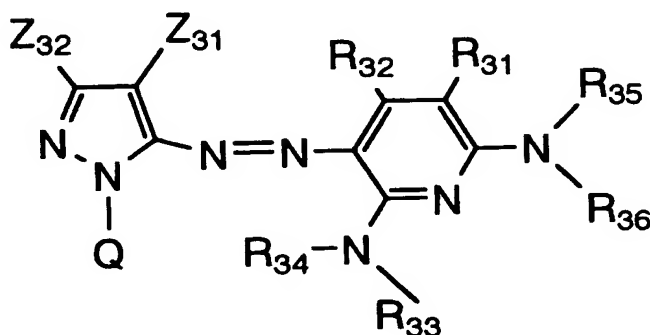
【0209】

一般式(3)の中でも、特に好ましい構造は、下記一般式(3-A)で表されるものである。

【0210】

一般式(3-A)

【化43】



【0211】

式中、R₃₁、R₃₂、R₃₅およびR₃₆は一般式(3)と同義である。

R₃₃およびR₃₄は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基もしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

【0212】

Z₃₁はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z¹は σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2~20のアシル基、炭素数2~20のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基、炭素数1~20のカルバモイル基及び炭素数1~20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0213】

Z₃₂は水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。Z₃₂は好ましくは脂肪族基であり、更に好ましくは炭素数1~6のアルキル基である。

【0214】

Qは水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でもQは5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記5~8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

【0215】

一般式(3-A)で説明した各置換基の水素原子は置換されていても良い。該置換基としては、一般式(3)で説明した置換基、G₃、R₃₁、R₃₂で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0216】

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(3-A)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明において、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0217】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニル基、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基））を例として挙げることができる。

【0218】

ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基（例えばアセチル基）、アルコキシカルボニル基（例えばドデシルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル）、アルキルスルフィニル基（例えば、*n*-プロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル）、スルファモイル基（例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*, *N*-ジメチルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル）を挙げることができる。

【0219】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイル）、ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイル）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、スルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ基）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の σ_p 値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2, 4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル）、および複素環（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンゾイミダゾリル）を挙げることができる。

σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0220】

前記一般式 (3) で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R_{35} および R_{36} として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R_{35} および R_{36} が共に水素原子であることは無い。

【0221】

G_3 として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

【0222】

A_{31} のうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

【0223】

B_{31} および B_{32} がそれぞれ $=CR_{31}-$ 、 $-CR_{32}=$ であり、 R_{31} 、 R_{32} は各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0224】

尚、前記一般式 (3) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0225】

前記一般式 (3) で表されるアゾ染料の具体例を以下 (表 1) ~ (表 13) および化学

式 f-1、f-2 に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

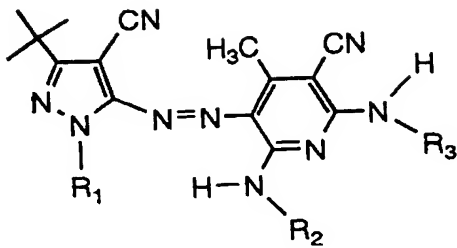
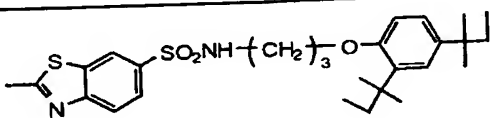
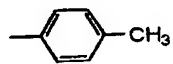
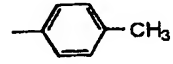
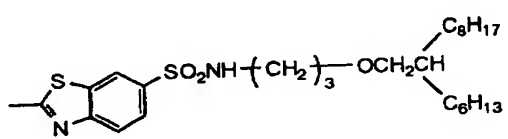
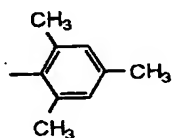
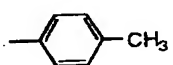
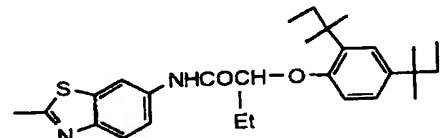
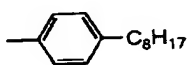
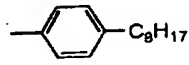
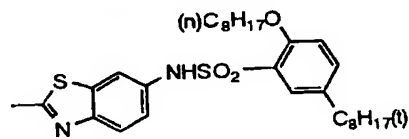
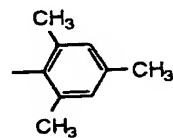
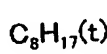
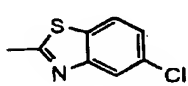
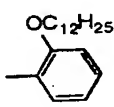
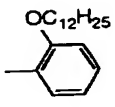
【0226】

【表1】

染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			

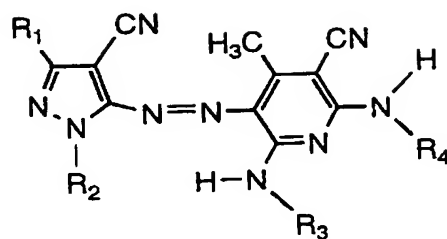
【0227】

【表 2】

			
染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-6			
a-7			
a-8			
a-9			
a-10			

【 0 2 2 8 】

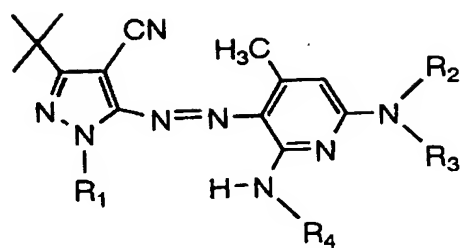
【表 3】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-11				
a-12				
a-13				
a-14				
a-15				
a-16				
a-17				

【0229】

【表 4】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-18				
a-19		-SO ₂ CH ₃		
a-20		-COCH ₃	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
a-21		-SO ₂ CH ₃		C ₈ H ₁₇ (t)
a-22		H		
a-23		H		
a-24		H		
a-25				

【0230】

【表 5】

染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-26				
a-27				
a-28				
a-29				
a-30				
a-31				

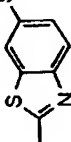
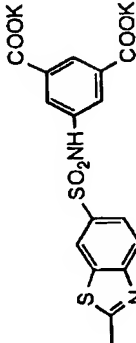
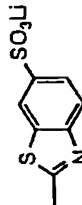
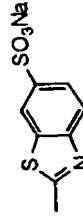
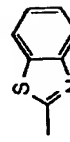
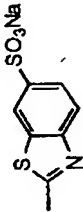
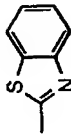
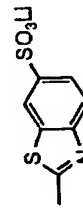
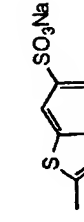
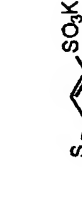
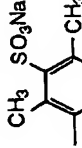
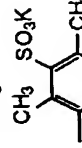
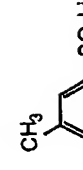

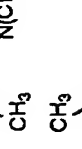
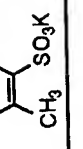
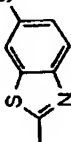
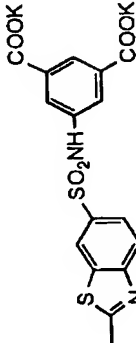
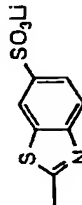
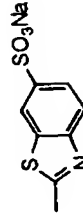
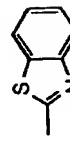
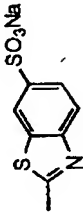
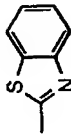
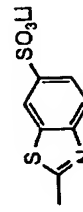
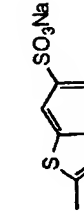
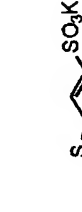
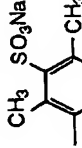
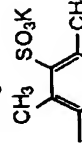
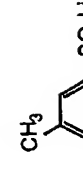

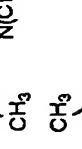
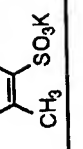
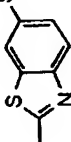
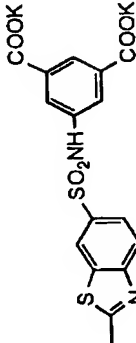
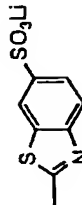
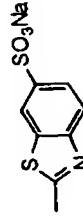
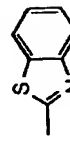
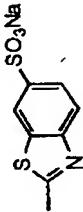
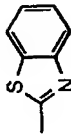
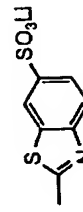
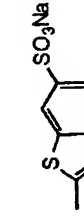
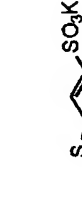
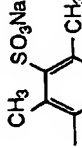
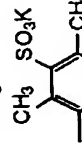
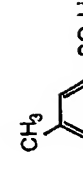

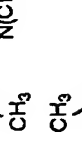
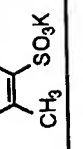
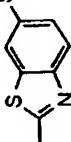
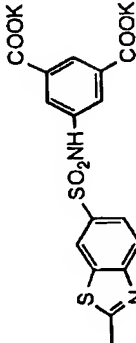
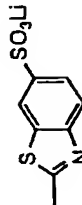
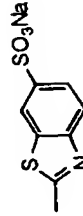
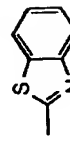
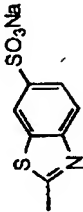
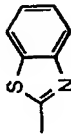
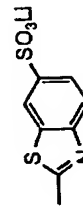
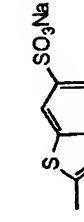
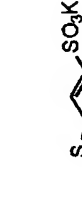
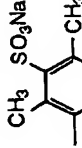
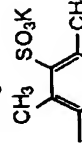
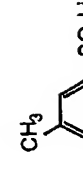

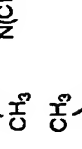
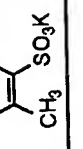
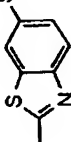
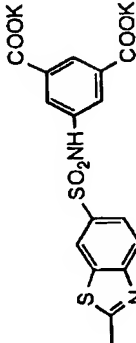
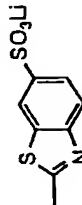
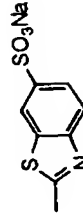
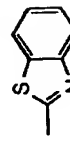
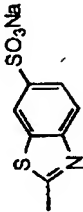
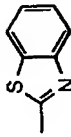
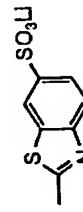
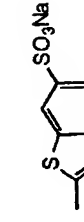
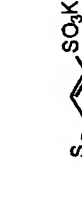
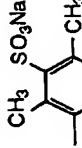
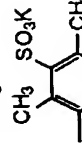
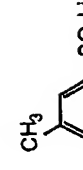

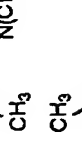
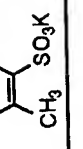
【0231】

【表6】

染料	R ₁				R ₂				R ₃				R ₄			
a-32																
a-33																
a-34																
a-35																



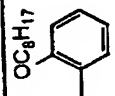
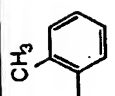

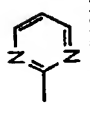
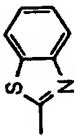

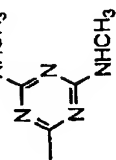
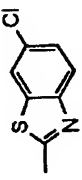
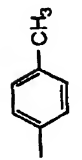


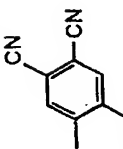
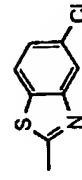
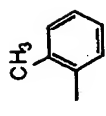

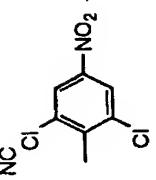

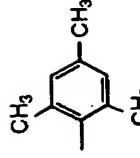
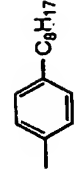

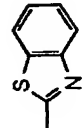
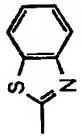
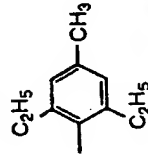
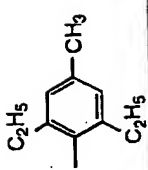
【0232】

【表 7】

染料	R ₁				R ₂				R ₃				R ₄			
a-36																
a-37																
a-38																
a-39																
a-40																

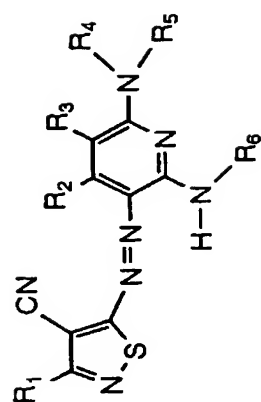
【0233】

【表 8】

染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-41		CN		H	CONH ₂	SO ₂ CH ₃		
a-42		Br		COOEt	H		C ₈ H ₁₇ (t)	COCH ₃
a-43		SO ₂ CH ₃		CONH ₂	H			
a-44		CN		H	H			SO ₂ CH ₃
a-45		Br		H	CONH ₂			
a-46		CN		CH ₃	H			

【0234】

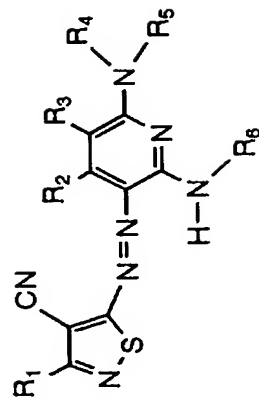
【表 9】

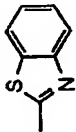
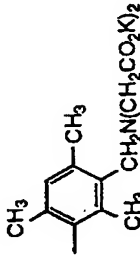
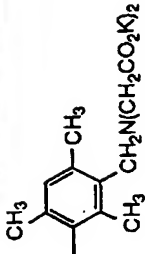
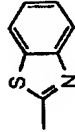
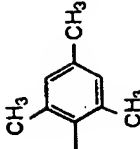

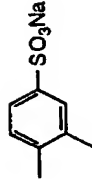
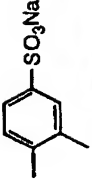


染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-2	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-3	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H		
b-4	CH ₃	CH ₃	H	H		
b-5	CH ₃	H	CN	H		

【0235】

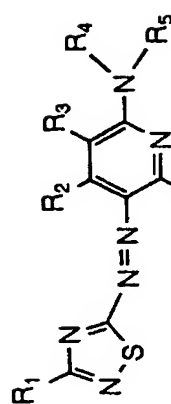
【表 10】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-6	CH ₃	CH ₃	H			
b-7	CH ₃	CH ₃	H			
b-8	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃		

【0236】

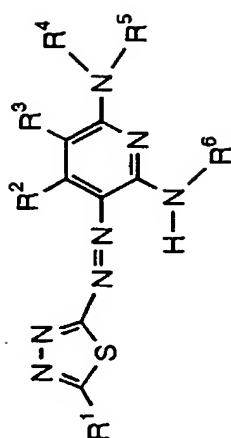
【表 11】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
c-1	-SCH ₃	CH ₃	CN	H	C ₈ H ₁₇ (t)	
c-2		H	CONH ₂	H		
c-3		CH ₃	H			
c-4	-CH ₃	CH ₃	H			
c-5		H	H			C ₈ H ₁₇ (t)

【0237】

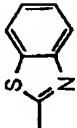
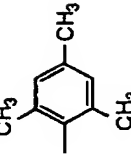
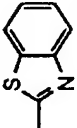
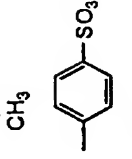
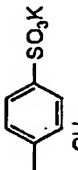

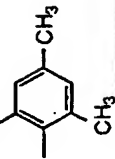

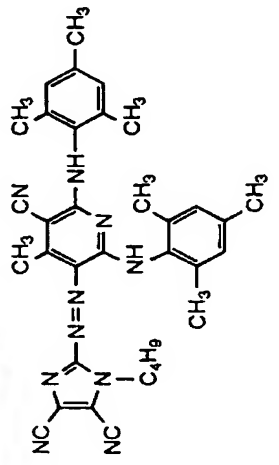
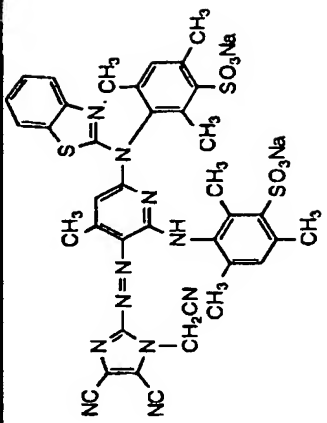
【表 12】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
d-1	Me	CH ₃	CN	H		
d-2	Me	CH ₃	CN	H		
d-3	Me	H	H			
d-4	Ph	CH ₃	CONH ₂	H		
d-5	Ph	CH ₃	H			

【0238】

【表13】

染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
e-1	5-Cl	CH ₃	CONH ₂	H	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
e-2	5,6-diCl	H	H			COCH ₃
e-3	5,6-diCl	CH ₃	H			
e-4	5-CH ₃	H	CN	H		
e-5	5-NO ₂	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃		
f-1						
f-2						

【0239】

本発明のインクセット、特に好ましくはインクジェット用インクセットは、マゼンタインク中、一般式(3)で表される染料を好ましくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～15質量%含有する。また、その染料の20℃における水への溶解度(又は安定状態での分散度)は、5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上である。

【0240】

〔一般式(4)で表される染料〕

一般式(4)で表される染料は、ブラック染料であることが好ましい。

この染料は、波長 λ_{\max} が500nmから700nmにあり、吸光度1.0に規格化した同染料希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅($W_{\lambda, 1/2}$)が100nm以上(好ましくは120nm以上500nm以下、さらに好ましくは120nm以上350nm以下)である染料(L)であることが好ましい。

【0241】

この染料(L)単独で、画像品質の高い「(しまりのよい)黒」=観察光源によらず、かつB、G、Rのいずれかの色調が強調されにくい黒を実現できる場合は、この染料を単独でブラックインク用染料として使用することも可能であるが、通常はこの染料の吸収が低い領域をカバーする染料と併用するのが一般的である。通常はイエロー領域に主吸収(λ_{\max} が350から500nm)を有する染料(S)と併用するのが好ましい。また、さらに他の染料または顔料と併用してブラックインクを作製することも可能である。

【0242】

本発明においては、該染料を単独もしくは混合してブラックインクを作製することが好ましく、ブラックインクとして好ましい性能、すなわち、1) 耐候性に優れること、および/または、2) 褪色後も黒のバランスが崩れないことを満足するために、下記の条件を満たすことが好ましい。

【0243】

まず、該ブラックインクを用いてJISコード2223の黒四角番号を48ポイントで印字し、これをステータスAフィルター(ビジュアルフィルター)により測定した反射濃度(D_{vis})を初期濃度として規定する。ステータスAフィルターを搭載した反射濃度測定機としては、たとえばX-Rite濃度測定機などを挙げることができる。ここで「黒」を濃度測定する場合、標準的な観察反射濃度として D_{vis} による測定値を使用する。この印刷物を、5ppmのオゾン発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度(D_{vis})が初期反射濃度値の80%となるまでの時間(t)から強制褪色速度定数(k_{vis})を「 $0.8 = \exp(-k_{vis} \cdot t)$ 」なる関係式から求める。

本発明では該速度定数(k_{vis})を 5.0×10^{-2} [hour⁻¹]以下、好ましくは 3.0×10^{-2} [hour⁻¹]以下、更に好ましくは 1.0×10^{-2} [hour⁻¹]以下とすることができる。

【0244】

また、該ブラックインクを用いてJISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字し、これをステータスAフィルターにより測定した濃度測定値で、 D_{vis} ではないC(シアン)、M(マゼンタ)、Y(イエロー)3色の反射濃度(D_R , D_G , D_B)も初期濃度として規定する。ここで、(D_R , D_G , D_B)は、(レッドフィルターによるC反射濃度、グリーンフィルターによるM反射濃度、ブルーフィルターによるY反射濃度)を示す。この印刷物を上記の方法に従って5ppmのオゾン発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、それぞれの反射濃度(D_R , D_G , D_B)が初期濃度値の80%となるまでの時間からも同様に強制褪色速度定数(k_R , k_G , k_B)を定める。該3つの速度定数を求めて、その最大値と最小値の比(R)を求めた場合(たとえば k_R が最大値で、 k_G が最小値の場合、 $R = k_R / k_G$ である)、該比(R)が1.2以下、好ましくは1.1以下、さらに好ましくは1.05以下となるようなインクを作製することができる。

【0245】

なお、上記で使用した「JISコード2223の黒四角記号を48ポイントで印字した印刷物」は、濃度測定に十分な大きさを与えるため、測定機のアパーチャーを十分にカバーする大きさに画像を印字したものである。

【0246】

一般式(4)に記載の染料(L)と共にブラックインクに用いられる染料として λ_{\max} が350nmから500nmにある染料(S)が挙げられるが、この染料(S)も同様に

一般式(4)で表される染料に該当するものとして挙げることができる。ブラックインクにおいて、好ましくは染料(L)の少なくとも1つが一般式(4)の染料であるが、特に好ましくは染料(L)、(S)のいずれにおいても少なくとも1つが一般式(4)の染料であり、中でもインク中全染料の90質量%が一般式(4)の染料であることが好ましい。

【0247】

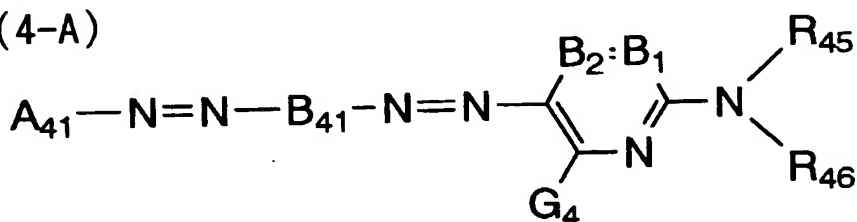
一般式(4)中、 A_{41} 、 B_{41} および C_{41} は、それぞれ独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよい複素環基を表す(A_{41} および C_{41} は一価の基であり、 B_{41} は二価の基である)。

一般式(4)で表されるアゾ染料(以降、単に「アゾ染料」と表記することあり)は、特に下記一般式(4-A)で表される染料であることが好ましい。

【0248】

【化44】

一般式(4-A)



【0249】

上記一般式(4-A)中、 A_{41} 、 B_{41} は一般式(4)におけると同義である。 B_1 および B_2 は、各々 $=CR_{41}-$ および $-CR_{42}=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{41}-$ または $-CR_{42}=$ を表す。

【0250】

G_4 、 R_{41} および R_{42} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

【0251】

R_{45} 、 R_{46} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。但し、 R_{45} 、 R_{46} が同時に水素原子であることはない。

また、 R_{41} と R_{45} 、あるいは R_{45} と R_{46} が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

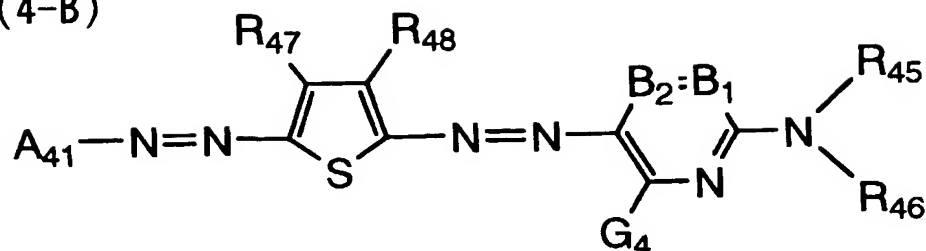
【0252】

一般式(4-A)で表されるアゾ染料は、さらに下記一般式(4-B)で表される染料であることが好ましい。

【0253】

【化 4 5】

一般式 (4-B)



【0254】

上記一般式 (4-B) 中 R_{47} および R_{48} は、一般式 (4-A) の R_{41} と同義である。

【0255】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は 1~20 であることが好ましく、1~16 であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0256】

1 価の芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。1 価の芳香族基の炭素原子数は 6~20 であることが好ましく、6 から 16 がさらに好ましい。1 価の芳香族基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび *m*-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。2 価の芳香族基は、これらの 1 価の芳香族基を 2 価にしたものであり、その例にはフェニレン、*p*-トリレン、*p*-メトキシフェニレン、*o*-クロロフェニレンおよび *m*-(3-スルホプロピルアミノ)フェニレン、ナフチレンなどが含まれる。

【0257】

複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5 員または 6 員環の複素環基が好ましく、複素環のヘテロ原子としては N、O、および S をあげることができる。上記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。1 価及び 2 価の複素環基に用いられる複素環の例には、ピリジン、チオフェン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、及びフラン環が含まれる。

【0258】

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0259】

アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が 2~20 のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含ま

れる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0260】

アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0261】

ヘテロ環オキシカルボニル基には、置換基を有するヘテロ環オキシカルボニル基および無置換のヘテロ環オキシカルボニル基が含まれる。ヘテロ環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のヘテロ環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。上記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。上記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0262】

アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0263】

アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。上記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0264】

ヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。上記ヘテロ環オキシ基としては、炭素原子数が2～20のヘテロ環オキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記ヘテロ環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0265】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0266】

アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0267】

カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0268】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基および無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0269】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基および無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0270】

アミノ基には、アルキル基、アリール基または複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

ヘテロ環アミノ基には、置換基を有するヘテロ環アミノ基および無置換のヘテロ環アミノ基が含まれる。ヘテロ環アミノ基としては、炭素数2～20個のヘテロ環アミノ基が好ましい。置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

【0271】

アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換基のアシルアミノ基が含まれる。アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0272】

ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0273】

スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0274】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0275】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカル

ボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0276】

アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。これらスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニル-メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0277】

ヘテロ環スルホニルアミノ基には、置換基を有するヘテロ環スルホニルアミノ基および無置換のヘテロ環スルホニルアミノ基が含まれる。ヘテロ環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のヘテロ環スルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフェンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0278】

ヘテロ環スルホニル基には、置換基を有するヘテロ環スルホニル基および無置換のヘテロ環スルホニル基が含まれる。ヘテロ環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20のヘテロ環スルホニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環スルホニル基の例には、2-チオフェンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

【0279】

ヘテロ環スルフィニル基には、置換基を有するヘテロ環スルフィニル基および無置換のヘテロ環スルフィニル基が含まれる。ヘテロ環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～20のヘテロ環スルフィニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

【0280】

アルキル、アリール及びヘテロ環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及びヘテロ環チオ基と無置換のアルキル、アリール及びヘテロ環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及びヘテロ環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及びヘテロ環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0281】

アルキルおよびアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルホニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルホニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基を挙げることができる。

【0282】

アルキルおよびアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルフィニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルフィニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

【0283】

スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0284】

次に、一般式（4）、（4-A）および（4-B）について説明する。

以下の説明において、基、置換基は、既に説明したことが適用される。
 一般式(4)において、 A_{41} 、 B_{41} 、 C_{41} は、それぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基(A_{41} 、 C_{41} は1価の芳香族基、例えばアリール基； B_{41} は2価の芳香族基、例えばアリーレン基)または置換されていてもよい複素環基(A_{41} 、 C_{41} は1価の複素環基； B_{41} は2価の複素環基)を表す。芳香族環の例としてはベンゼン環やナフタレン環をあげることができ、複素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。

置換基としてはアリールアゾ基または複素環アゾ基であってもよい。

A_{41} 、 B_{41} 、 C_{41} の少なくとも1つが複素環基であるのが好ましく、 A_{41} 、 B_{41} 、 C_{41} の少なくとも2つが複素環基であるのがより好ましい。また、 A_{41} 、 B_{41} 、 C_{41} の全てが複素環基であってもよい。

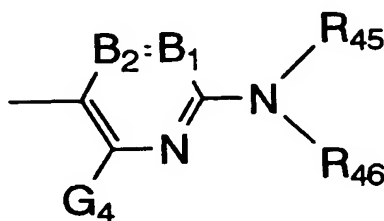
【0285】

C_{41} の好ましい複素環基として、下記一般式(4-C)で表される芳香族含窒素6員複素環基があげられる。 C_{41} が、下記一般式(4-C)で表される芳香族含窒素6員複素環基である場合は、一般式(4)は一般式(4-A)に相当する。

【0286】

【化46】

一般式(4-C)



【0287】

一般式(4-C)において、 B_1 および B_2 は、各々 $=CR_{41}-$ および $-CR_{42}=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{41}-$ または $-CR_{42}=$ を表すか、各々 $=CR_{41}-$ 、 $-CR_{42}=$ を表すものがより好ましい。

R_{45} 、 R_{46} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。 R_{45} 、 R_{46} で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していても良い。但し、 R_{45} 、 R_{46} が同時に水素原子であることはない。

【0288】

G_4 、 R_{41} 、 R_{42} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し

、各基は更に置換されていても良い。

【0289】

G₄で表される置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールチオ基、またはヘテロ環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む）またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アニリノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していても良い。

【0290】

R₄₁、R₄₂で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していても良い。

R₄₁とR₄₅、あるいはR₄₅とR₄₆が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

A₄₁、R₄₁、R₄₂、R₄₅、R₄₆、G₄で表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G₄、R₄₁、R₄₂で挙げた置換基を挙げることができる。また、A₄₁、R₄₁、R₄₂、R₄₅、R₄₆、G₄上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。

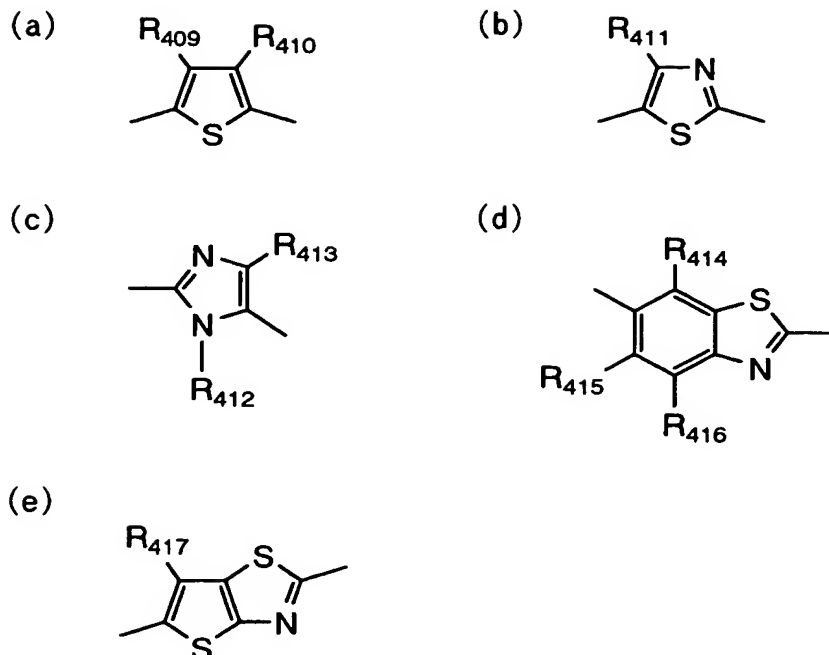
置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシ基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシ基、スルホ基が好ましい。カルボキシ基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよい。塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が挙げられ、なかでもリチウムイオンが好ましい。

【0291】

B₄₁が環構造であるときの好ましい複素環としてはチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式（a）から（e）で表されるチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環が好ましい。なお、B₄₁が（a）で表されるチオフェン環であり、C₄₁が前記一般式（4-C）で表される構造であるときは、一般式（4）は一般式（4-B）に相当することになる。

【0292】

【化 4 7】



【0293】

上記一般式 (a) から (e) において、 R_{409} から R_{417} は、一般式 (4-A) における G_4 、 R_{41} 、 R_{42} と同義の置換基を表す。

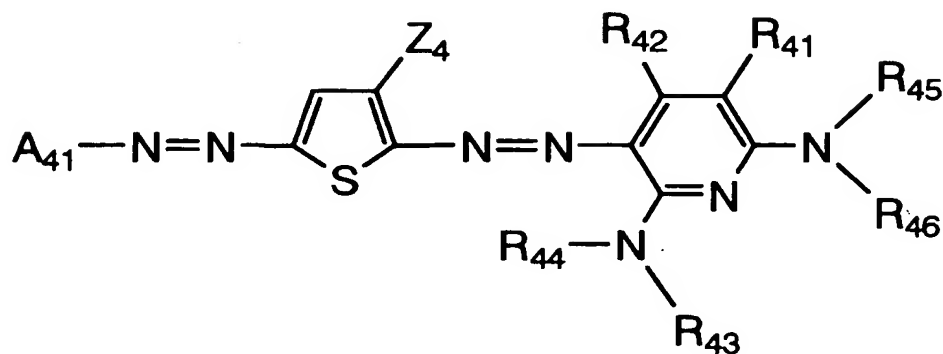
【0294】

本発明において、特に好ましい構造は、下記一般式 (4-D) で表されるものである。

【0295】

【化 4 8】

一般式(4-D)



【0296】

式中、 Z_4 はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。 Z_4 は、 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基であるのが好ましく 0.45 以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60 以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0 を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数 2~20 のアシル基、炭素数 2~20 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1~20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6~20 のアリールスルホニル基、炭素数 1~20 のカルバモイル基及び炭素数 1~20 のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数 1~20 のアルキ

ルスルホニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0297】

R₄₁、R₄₂、R₄₅、R₄₆は、一般式(4-A)と同義である。R₄₃、R₄₄は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

【0298】

一般式(4-D)で説明した各基は更に置換基を有していても良い。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(4-A)で説明した置換基、G₄、R₄₁、R₄₂で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0299】

尚、上記各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは前記の成書等で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、一般式(4)、(4-A)、(4-B)、(4-C)および(4-D)の中には、ベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明において、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0300】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基))を例として挙げるができる。

ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、m-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、n-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げるができる。

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の σ_p 値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、および複素環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)を挙げるができる。

σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0301】

前記一般式(4-B)で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、R₄₅およびR₄₆として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、R₄₅およびR₄₆が共に水素原子であることは無い。

G₄として、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、ア

ミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、最も好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

A₄₁のうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

B₁およびB₂が、それぞれ=C R₄₁—、—C R₄₂=であり、R₄₁、R₄₂は、各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0302】

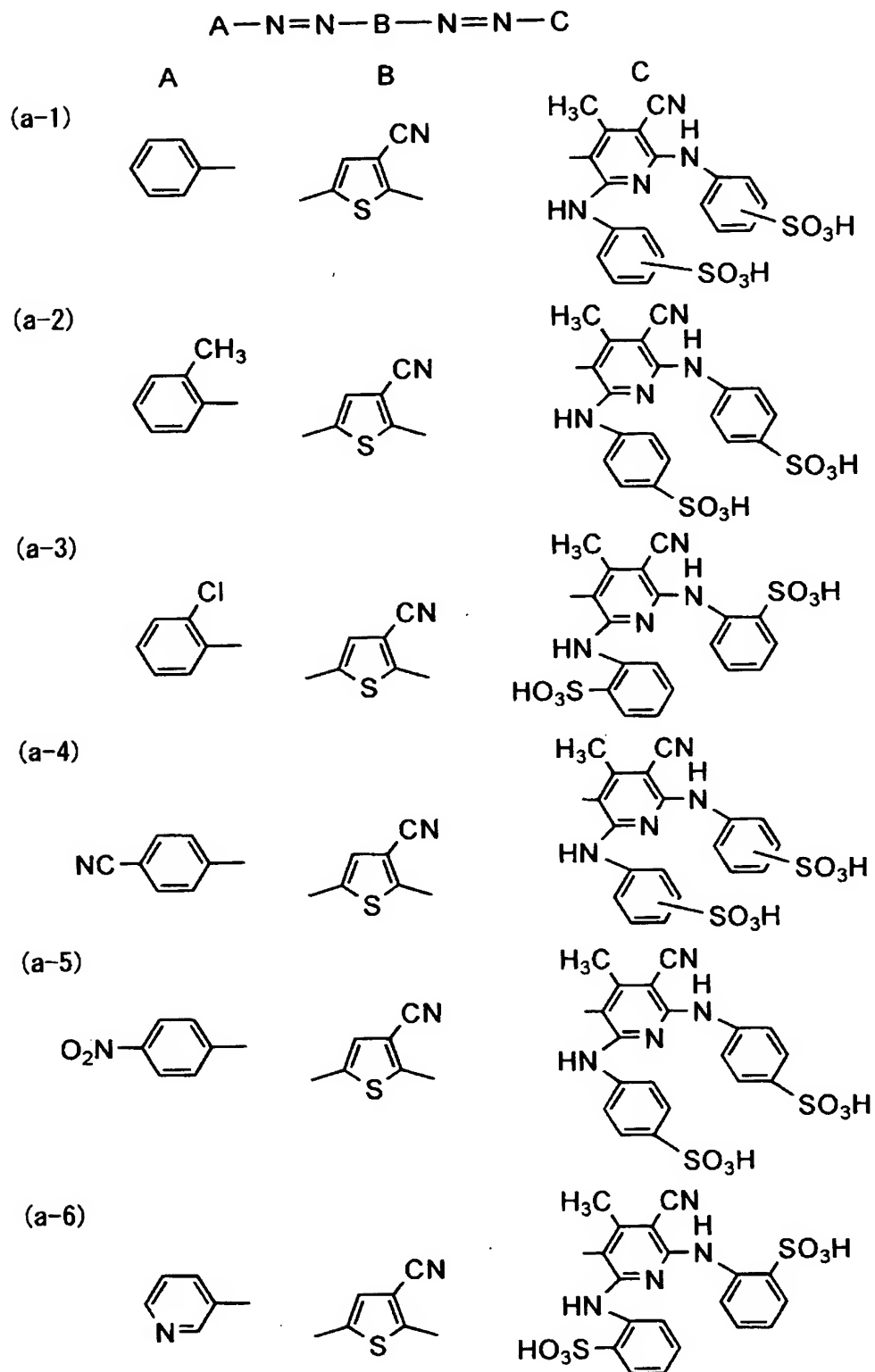
尚、前記アゾ染料の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0303】

前記アゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではなく、また下記の具体例中でカルボキシ基、ホスホ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれ、なかでもリチウムイオンが好ましい。

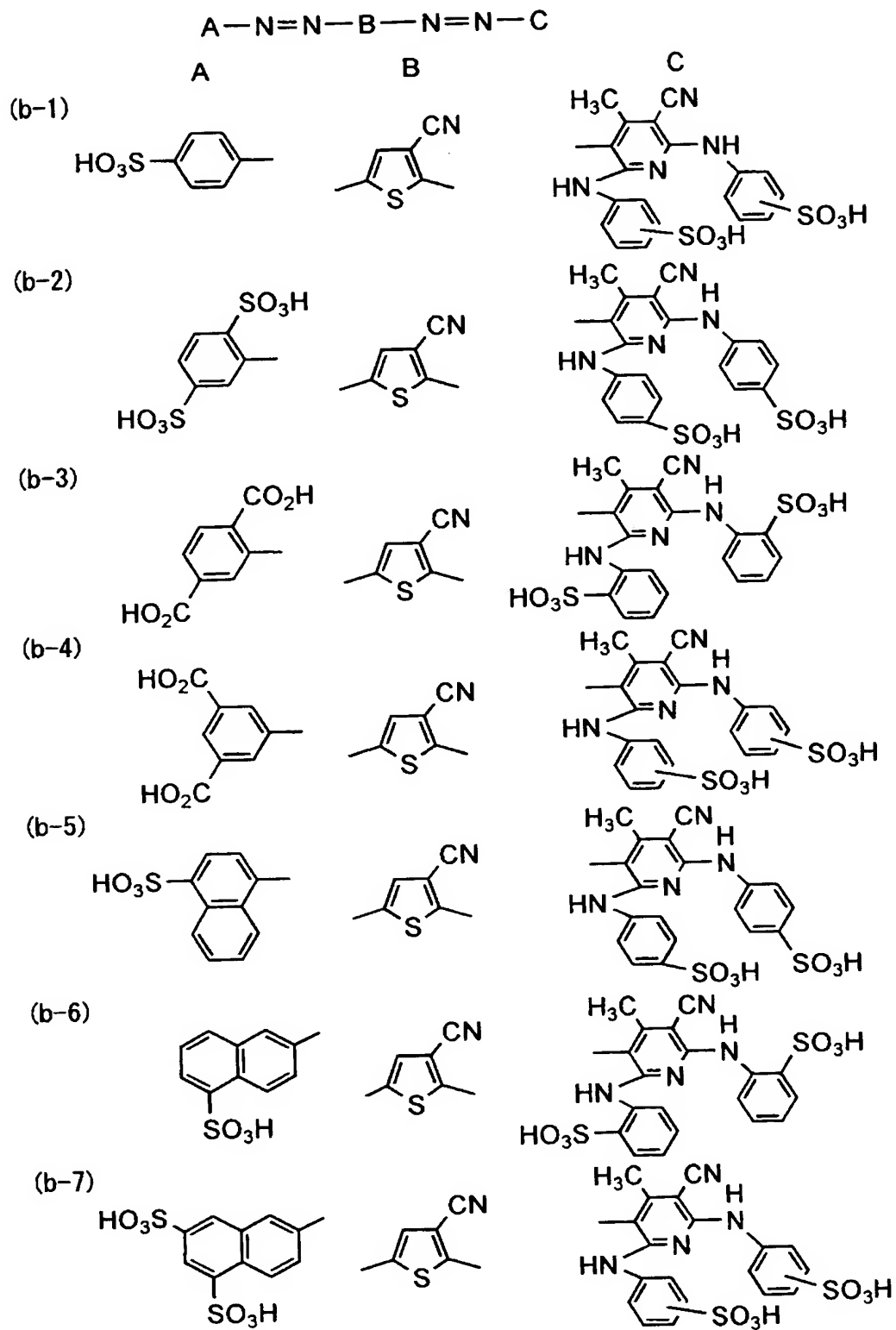
【0304】

【表 14】



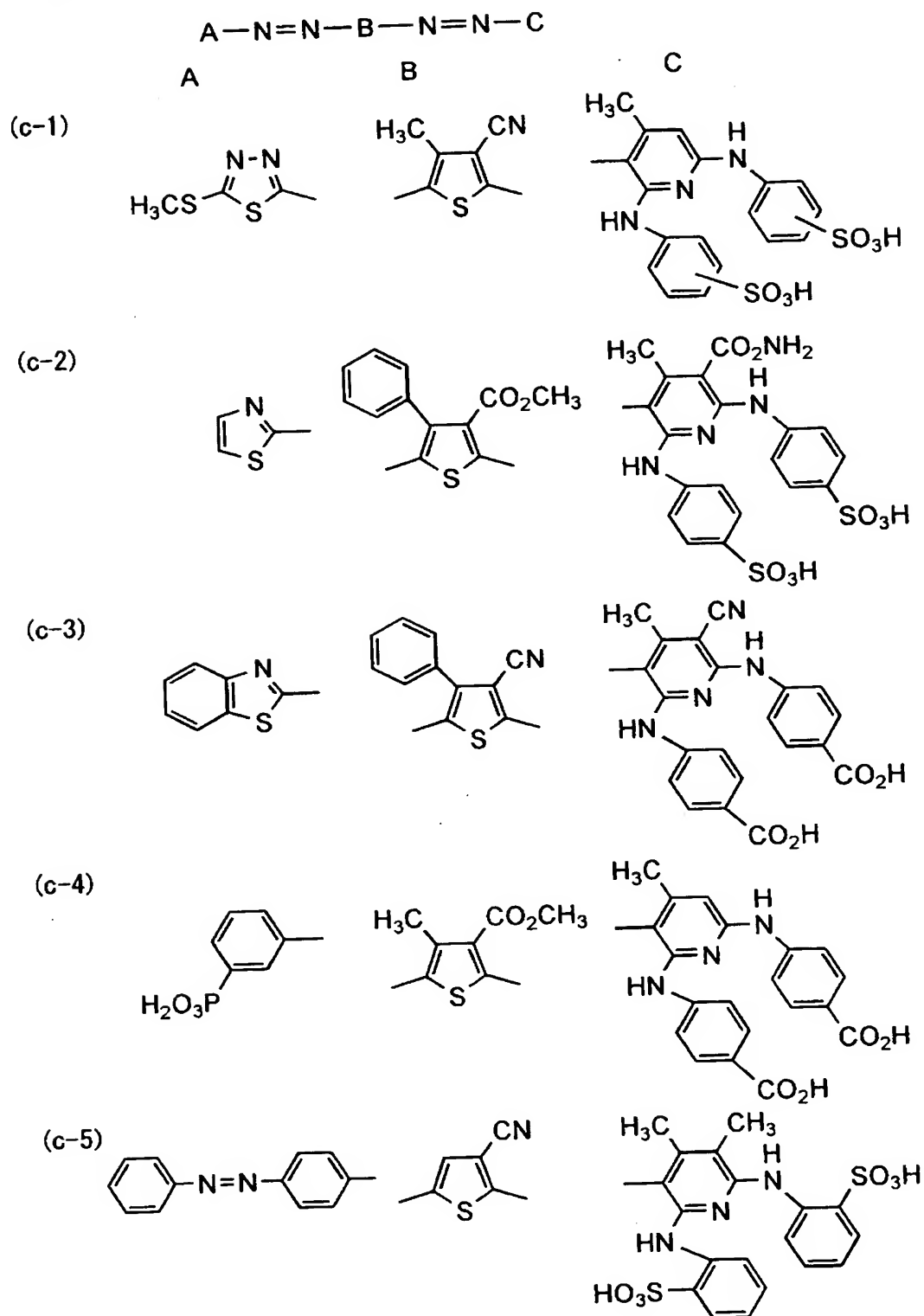
【0305】

【表 15】



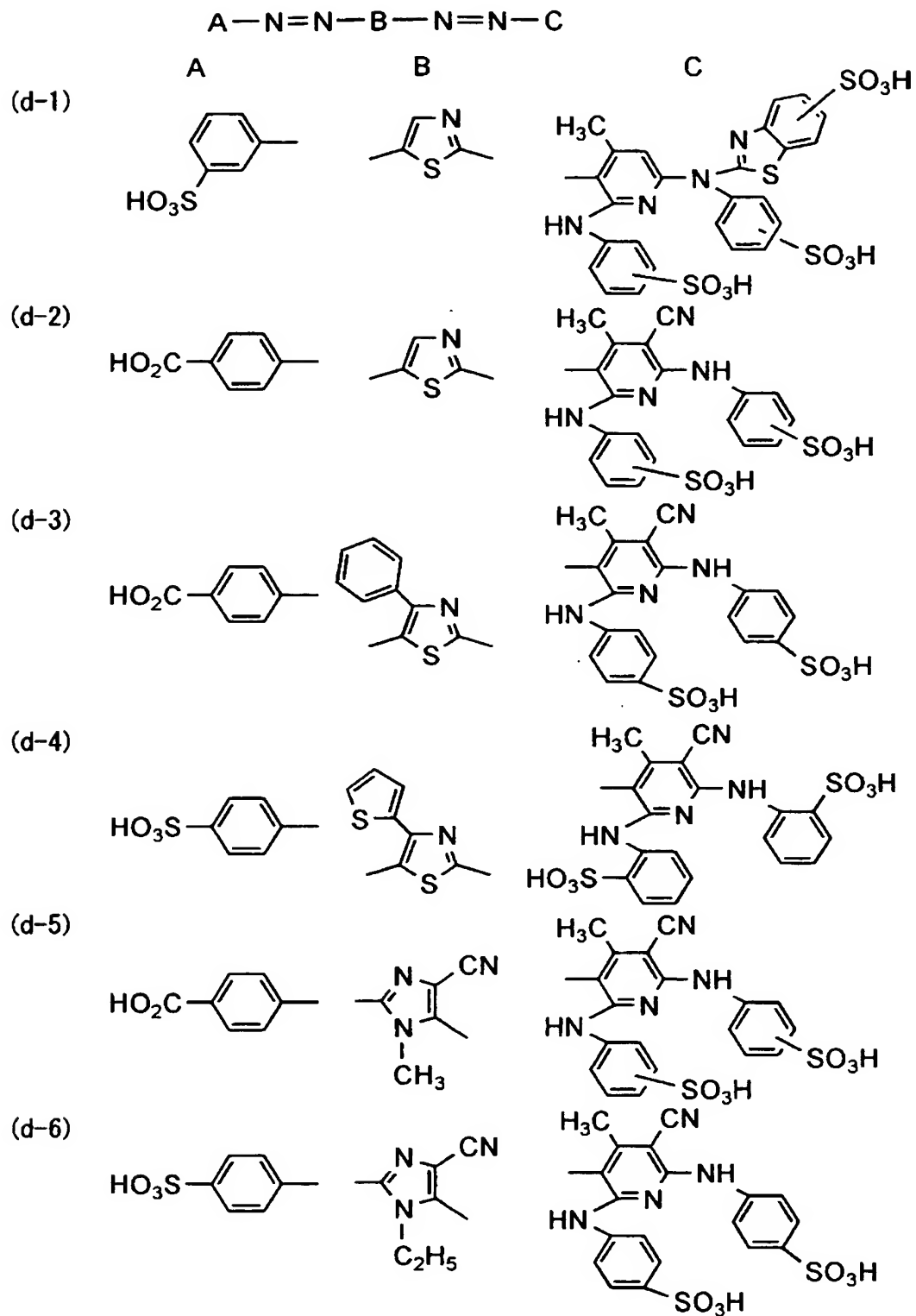
【0306】

【表 16】



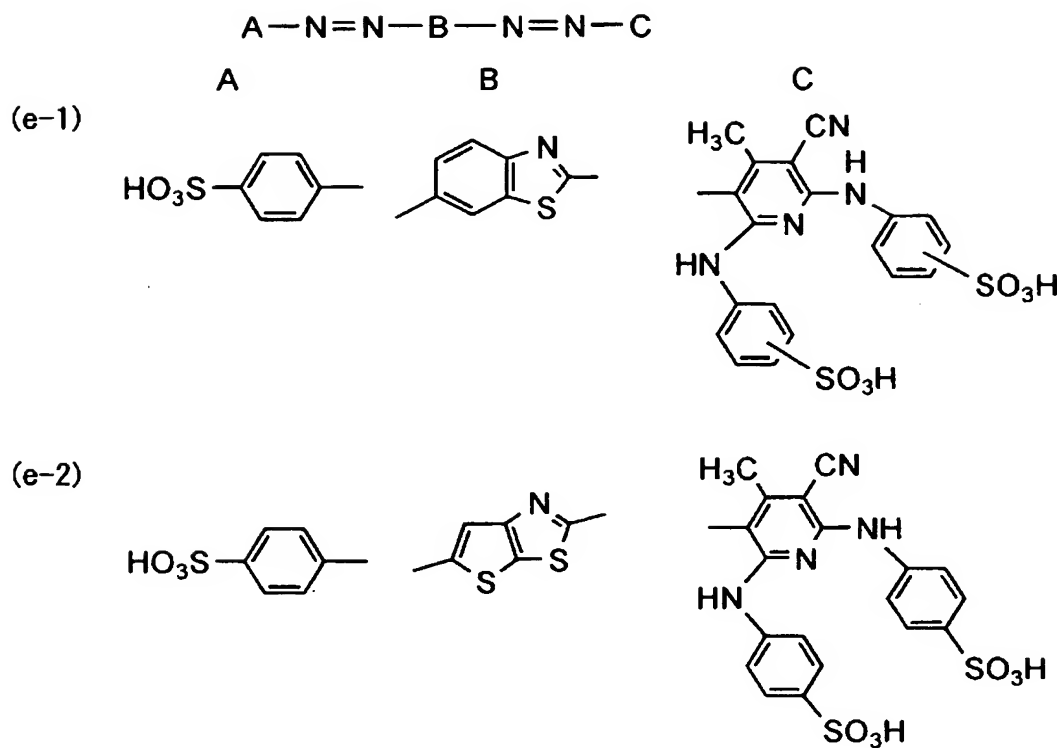
【0307】

【表 17】



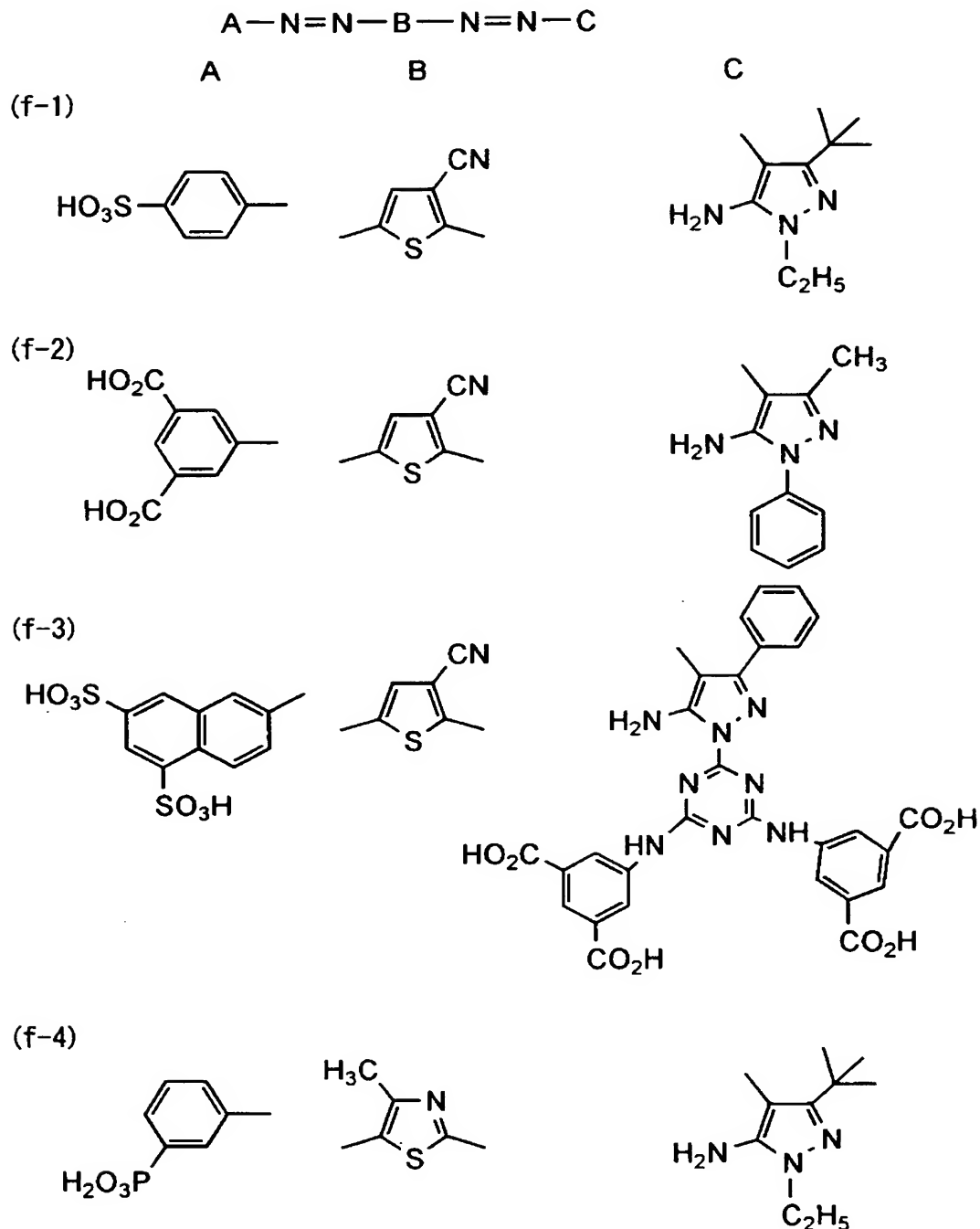
【0308】

【表 18】



【0309】

【表 19】



【0310】

前記一般式(4)、(4-A)、(4-B)、(4-D)で表されるアゾ染料は、ジアゾ成分とカップラーとのカップリング反応によって合成することができる。主たる合成法としては、特願2002-113460に記載の方法により合成できる。

【0311】

ブラックインクにおいて、 λ_{max} が350nmから500nmにある染料(S)は前述の一般式(1)または(4)で表される染料の他、後述のイエロー色素及び黄色顔料が好ましく用いられる。ブラックインクにおいて、これらは染料と顔料は併用してもよいし、各々の独立に用いてもよい。

【0312】

本発明では、ブラックインク中、一般式(4)で表される染料を好ましくは、0.2~20質量%含有し、より好ましくは、0.5~15質量%含有する。

【0313】

本発明に用いることができる染料の例としては上記した以外に以下を挙げることができる。染料は、単独でも色調を整えるために複数組み合わせ使用される。また、本発明は、フルカラーの画像を得るため複数の染料を用いた複数のインクからなるインクセットとしたものを用いることができる。

【0314】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0315】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラズロン類、ピラズロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0316】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0317】

また、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等の水溶性染料を用いることもできる。なかでも好ましいものとしては、

C.I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C.I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C.I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

- C.I. ダイレクトブルー 1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291
- C.I. ダイレクトブラック 9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199
- C.I. アシッドレッド 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397
- C.I. アシッドバイオレット 5、34、43、47、48、90、103、126
- C.I. アシッドイエロー 17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227
- C.I. アシッドブルー 9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127: 1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326
- C.I. アシッドブラック 7、24、29、48、52: 1、172
- C.I. リアクティブレッド 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55
- C.I. リアクティブバイオレット 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34
- C.I. リアクティブイエロー 2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42
- C.I. リアクティブブルー 2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38
- C.I. リアクティブブラック 4、5、8、14、21、23、26、31、32、34
- C.I. ベーシックレッド 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46
- C.I. ベーシックバイオレット 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48
- C.I. ベーシックイエロー 1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40
- C.I. ベーシックブルー 1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71
- C.I. ベーシックブラック 8、等が挙げられる。

【 0 3 1 8 】

さらに、本発明は、顔料を染料と共に併用したインクを用いることもできる。

本発明に用いることのできる顔料としては、市販のもの他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft, 1993年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1など、ブラック系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げるができる。

【0319】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料（たとえばC. I. Pigment Blue 60など）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン）が最も好ましい。

【0320】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184）など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184）、キナクリドン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料（好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39）、ジオキサジン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 23、同37）、ジケトピロロピロール系顔料（例えばC. I. Pigment Red 254）、ペリレン顔料（例えばC. I. Pigment Violet 29）、アントラキノン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33）、チオインジゴ系（例えばC. I. Pigment Red 38、同88）が好ましく用いられる。

【0321】

黄色顔料としては、アゾ顔料（好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用したもの）、イソインドリン・イソインドリノン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など）、キノフタロン顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など）、フラパントロン顔料（例えばC. I. Pigment Yellow 24など）が好ましく用いられる。

【0322】

ブラック顔料としては、無機顔料（好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト）やアニリンブラックを好ましいものとして挙げるができる。

この他、オレンジ顔料（C. I. Pigment Orange 13, 16など）や緑顔料（C. I. Pigment Green 7など）を使用してもよい。

【0323】

本発明に使用できる顔料は、上述の裸の顔料であってもよいし、表面処理を施された顔料でもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど）を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- (1) 金属石鹸の性質と応用（幸書房）
- (2) 印刷インキ印刷（CMC出版 1984）
- (3) 最新顔料応用技術（CMC出版 1986）
- (4) 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- (5) 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記（4）の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記（5）の日本特許に記載された方法で調製された

カプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

【0324】

本発明においては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることができる。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本発明に使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01～10 μ mの範囲であることが好ましく、0.05～1 μ mであることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロノ、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986)に記載がある。

【0325】

本発明に用いられる水溶性染料としては特開2002-371214号公報に記載のマゼンタ染料、特開2002-309118号公報に記載のフタロシアニン染料、特開2003-12952号及び同2003-12956号公報中の水溶性フタロシアニン染料等に記載の染料を用いることも好ましい。

【0326】

本発明のインクは、水性媒体中に染料を含有させることによって作製することができる。この染料を含有させる手段としては、好ましくは、溶解および／または分散させることが挙げられる。本発明における「水性媒体」とは、水、もしくは水に必要なに応じて水混和性有機溶剤などの溶剤、湿潤剤、安定剤、防腐剤等の成分を添加したものを意味する。

【0327】

本発明において用いることができる上記水混和性有機溶剤は、当該分野ではインクジェット記録用インクの乾燥防止剤、浸透促進剤、湿潤剤などの機能を有する材料であり、主に高沸点の水混和性有機溶媒が使用される。このような化合物としては、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が挙げられる。

尚、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

【0328】

この中でも、アルコール系溶媒が特に好ましい。また、本発明のインクでは沸点150℃以上の水混和性有機溶剤を含むことが好ましく、例えば、上記した中から選択される2-ピロリドン等が挙げられる。

これらの水混和性有機溶剤は、総量でインク中に5～60質量%含有することが好ましく、特に好ましくは10～45質量%である。

【0329】

本発明に用いるインクを調液する際には、前記染料が水溶性の場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

【0330】

本発明のインクに界面活性剤を含有させ、インクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

【0331】

界面活性剤の含有量はインクに対して0.001～20質量%、好ましくは0.005～10質量%、更に好ましくは0.01～5質量%である。

【0332】

前記染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。

例えば、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクトート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキ

シー 5-tert-オクチルアニリンなど)、塩素化パラフィン類(塩素含有量 10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で 0.01~3 倍量、好ましくは 0.01~1.0 倍量で利用できる。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-ブチルアクリルアミド)〕で使用してもよい。

【0333】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第 2,322,027 号、同第 2,533,514 号、同第 2,772,163 号、同第 2,835,579 号、同第 3,594,171 号、同第 3,676,137 号、同第 3,689,271 号、同第 3,700,454 号、同第 3,748,141 号、同第 3,764,336 号、同第 3,765,897 号、同第 3,912,515 号、同第 3,936,303 号、同第 4,004,928 号、同第 4,080,209 号、同第 4,127,413 号、同第 4,193,802 号、同第 4,207,393 号、同第 4,220,711 号、同第 4,239,851 号、同第 4,278,757 号、同第 4,353,979 号、同第 4,363,873 号、同第 4,430,421 号、同第 4,430,422 号、同第 4,464,464 号、同第 4,483,918 号、同第 4,540,657 号、同第 4,684,606 号、同第 4,728,599 号、同第 4,745,049 号、同第 4,935,321 号、同第 5,013,639 号、欧州特許第 276,319A 号、同第 286,253A 号、同第 289,820A 号、同第 309,158A 号、同第 309,159A 号、同第 309,160A 号、同第 509,311A 号、同第 510,576A 号、東独特許第 147,009 号、同第 157,147 号、同第 159,573 号、同第 225,240A 号、英国特許第 2,091,124A 号、特開昭 48-47335 号、同 50-26530 号、同 51-25133 号、同 51-26036 号、同 51-27921 号、同 51-27922 号、同 51-149028 号、同 52-46816 号、同 53-1520 号、同 53-1521 号、同 53-15127 号、同 53-146622 号、同 54-91325 号、同 54-106228 号、同 54-118246 号、同 55-59464 号、同 56-64333 号、同 56-81836 号、同 59-204041 号、同 61-84641 号、同 62-118345 号、同 62-247364 号、同 63-167357 号、同 63-214744 号、同 63-301941 号、同 64-9452 号、同 64-9454 号、同 64-68745 号、特開平 1-101543 号、同 1-102454 号、同 2-792 号、同 2-4239 号、同 2-43541 号、同 4-29237 号、同 4-30165 号、同 4-232946 号、同 4-346338 号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油溶性染料に対し、質量比で 0.01~3.0 倍量、好ましくは 0.01~1.0 倍量で使用する。

【0334】

本発明では油溶性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約 30℃以上 150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類(例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート)、アルコール類(例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール)、ケトン

類 (例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン)、アミド類 (例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン)、エーテル類 (例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン) 等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【0335】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の成分を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。なお、染料が水溶性で、成分が油溶性の場合にも前記乳化法を適用し得る。

【0336】

乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0337】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

【0338】

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒径で好ましくは $1\mu m$ 以下、より好ましくは $5\sim 100nm$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の粒子濃度が0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒径測定機 (例えば、マイクロトラックUPA (日機装 (株) 製)) で容易に測定できる。更に、レーザー

ドップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学（室井 宗一著 高分子刊行会）」の 119 ページに記載がある。

【0339】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク 1 μ l 中で 5 μ m 以上の粒子を 10 個以下、1 μ m 以上の粒子を 1000 個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種成分を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

【0340】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、米国特許 4 5 3 3 2 5 4 号、特開平 6 - 4 7 2 6 4 号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等がある。

また、近年になって米国特許 5 7 2 0 5 5 1 号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE 2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）があげられる。

【0341】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は 50 MPa 以上であり、好ましくは 60 MPa 以上、更に好ましくは 180 MPa 以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で 2 種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の成分を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0342】

なお、インク、特に好ましくはインクジェット用インクの調製方法については、特開平 5 - 1 4 8 4 3 6 号、同 5 - 2 9 5 3 1 2 号、同 7 - 9 7 5 4 1 号、同 7 - 8 2 5 1 5 号、同 7 - 1 1 8 5 8 4 号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクの調製にも利用できる。

【0343】

本発明のインクには、インクに種々の機能を付与するための機能性成分を含有させることができる。例えば、機能性成分としては、前記した各種溶媒、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸

透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等が挙げられ、本発明のインクは、これらを適宜選択して適量使用することができる。これら機能性成分は一種の化合物で一つ又は二つ以上の機能を発揮し得るものも含む。従って、以下の機能性成分の配合割合において、機能が重複する場合の機能性成分の取り扱いは、その化合物を各機能性成分に独立に算入させるものとする。

【0344】

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチルー1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0345】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0346】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0347】

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤として、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合

物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0348】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。

【0349】

本発明に使用されるpH調整剤はpH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、25℃でのインクのpHが8~11に調整されていることが好ましい。pHが8未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

塩基性化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウムなどの無機化合物やアンモニア水、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ピペリジン、ジアザビスシクロオクタン、ジアザビスシクロウンデセン、ピリジン、キノリン、ピコリン、ルチジン、コリジン等の有機塩基を使用することも可能である。

酸性化合物としては、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸、酒石酸、安息香酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、サッカリン酸、フタル酸、ピコリン酸、キノリン酸等の有機化合物を使用することもできる。

【0350】

本発明のインクの伝導度は0.01~10 S/mの範囲である。中でも好ましい範囲は伝導度が0.05~5 S/mの範囲である。

伝導度の測定方法は、市販の飽和塩化カリウムを用いた電極法により測定可能である。

伝導度は主に水系溶液中のイオン濃度によってコントロール可能である。塩濃度が高い場合、限外濾過膜などを用いて脱塩することができる。また、塩等を加えて伝導度調節する場合、種々の有機物塩や無機物塩を添加することにより調節することができる。

無機物塩としては、ハロゲン化物カリウム、ハロゲン化物ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウム、ホウ酸、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、サッカリン酸カリウム、フタル酸カリウム、ピコリン酸ナトリウム等の有機化合物を使用することもできる。

また、後述される水性媒体の成分を選定することによっても伝導度を調整し得る。

【0351】

本発明のインクの粘度は、25℃において1~30 mPa・sであることが好ましい。更に好ましくは2~15 mPa・sであり、特に好ましくは2~10 mPa・sである。30 mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1 mPa・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

また、粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）－材料の開発動向・展望調査－」（シーエムシー、1997年）162～174頁に記載されている。

【0352】

液体の粘度測定法はJISのZ8803に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器のB型粘度計、E型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式VM-100A-L型により25℃にて測定した。粘度の単位はパスカル秒（Pa・s）であるが、通常はミリパスカル秒（mPa・s）を用いる。

【0353】

本発明で用いるインクの表面張力は動的・静的表面張力のいずれも、25℃において20～50mN/mであることが好ましく、20～40mN/mであることが更に好ましい。表面張力が50mN/mを超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を20mN/m以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

表面張力を調整する目的で、前記カチオン、アニオン、ノニオン系並びにベタイン系の各種界面活性剤を添加することができる。また、界面活性剤は2種以上を併用することができる。

【0354】

静的表面張力測定法としては、毛細管上昇法、滴下法、吊環法等が知られているが、本発明においては、静的表面張力測定法として、垂直板法を用いている。

ガラスまたは白金の薄い板を液体中に一部分浸して垂直に吊ると、液体と板との接する長さに沿って液体の表面張力が下向きに働く。この力を上向きの力で釣り合わせて表面張力を測定することが出来る。

【0355】

また、動的表面張力測定法としては、例えば、「新実験化学講座、第18巻、界面とコロイド」〔（株）丸善、p. 69～90（1977）〕に記載されるように、振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法などが知られており、さらに、特開平3-2064号公報に記載されるような液膜破壊法が知られているが、本発明においては、動的表面張力測定法として、バブルプレッシャー差圧法を用いている。以下、その測定原理と方法について説明する。

【0356】

攪拌して均一となった溶液中で気泡を生成すると、新たな気-液界面が生成され、溶液中の界面活性剤分子が水の表面に一定速度で集まってくる。バブルレート（気泡の生成速度）を変化させたとき、生成速度が遅くなれば、より多くの界面活性剤分子が泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大泡圧が小さくなり、バブルレートに対する最大泡圧（表面張力）が検出出来る。好ましい動的表面張力測定としては、大小二本のプロープを用いて溶液中で気泡を生成させ、二本のプロープの最大泡圧状態での差圧を測定し、動的表面張力を算出する方法を挙げることができる。

【0357】

本発明のインク中における不揮発性成分は、インクの全量の10～70質量%であることがインクの吐出安定性やプリント画質、画像の各種堅牢性や印字後の画像の滲みと印字面のべたつき低減の点で好ましく、20～60質量%であることがインクの吐出安定性や印字後の画像の滲みの低減の点でさらに好ましい。

ここで、不揮発性成分とは、1気圧のもとでの沸点が150℃以上の液体や固体成分、高分子量成分を意味する。インク、特に好ましくはインクジェット用インクの不揮発性成分は、染料、高沸点溶媒、必要により添加されるポリマーラテックス、界面活性剤、染料安定化剤、防微剤、緩衝剤などであり、これら不揮発性成分の多くは、染料安定化剤以外ではインクの分散安定性を低下させ、また印字後にも受像紙上に存在するため、受像紙での染料の会合による安定化を阻害し、画像部の各種堅牢性や高湿度条件下での画像の滲みを悪化させる性質を有している。

【0358】

本発明においては高分子量化合物を含有することも可能である。ここで高分子量化合物とは、インク中に含まれている数平均分子量が5000以上のすべての高分子化合物を指す。これらの高分子化合物としては水性媒体中に実質的に溶解する水溶性高分子化合物や、ポリマーラテックス、ポリマーエマルジョンなどの水分散性高分子化合物、さらには補助溶剤として使用する多価アルコールに溶解するアルコール可溶性高分子化合物などが挙げられるが、実質的にインク液中に均一に溶解又は分散するものであれば、いずれも本発明における高分子量化合物に含まれる。

【0359】

水溶性高分子化合物の具体例としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどのポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、多糖類、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチンなどの天然水溶性高分子、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体などの水性アクリル樹脂、水性アルキッド樹脂、分子内に SO_3^- 、 COO^- 基を有し、実質的に水性媒体中に溶解する水溶性高分子化合物が挙げられる。

また、ポリマーラテックスとしては、スチレン-ブタジエンラテックス、スチレン-アクリルラテックスやポリウレタンラテックスなどが挙げられる。さらに、ポリマーエマルジョンとしては、アクリルエマルジョンなどが挙げられる。

これらの水溶性高分子化合物は単独でも2種以上併用して用いることもできる。

【0360】

水溶性高分子化合物は、すでに述べたように粘度調整剤として、吐出特性の良好な粘度領域にインクの粘度を調節するために使用されるが、その添加量が多いとインクの粘度が高くなってインク液の吐出安定性が低下し、インクが経時したときに沈殿物によってノズルがつまり易くなる。

粘度調整剤の高分子化合物の添加量は、添加する化合物の分子量にもよるが（高分子量のものほど添加量は少なくて済む）、インク全量に対して添加量を0～5質量%、好ましくは0～3質量%、より好ましくは0～1質量%である。

【0361】

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系並びにベタイン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0362】

本発明に好適に用いられる印字媒体である反射型メディアについて更に説明する。反射型メディアとしては、記録紙及び記録フィルム等が挙げられる。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。支持体としては、これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250 μm 、坪量は10～250 g/m^2 が望ましい。

支持体にそのまま受像層及びバックコート層を設けて本発明のインク並びにインクセットの受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）やポリエチレンテレフタレートでラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0363】

支持体上に設けられる受像層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、受像層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法（気相法）によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能である。

【0364】

上記顔料を受像層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平10-81064号、同10-119423、同10-157277、同10-217601、同11-348409、特開2001-138621、同2000-43401、同2000-211235、同2000-309157、同2001-96897、同2001-138627、特開平11-91242、同8-2087、同8-2090、同8-2091、同8-2093、同8-174992、同11-192777、特開2001-301314などに開示されたものを用いることができる。

【0365】

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0366】

受像層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、耐ガス性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

【0367】

受像層中に添加する媒染剤は、不働化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同

3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0368】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0369】

耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、複素環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等があげられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特開2000-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2000-94829号、特表平8-512258号、特開平11-321090号等に記載のものがあげられる。

【0370】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0371】

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁、特開平9-263036号、特開平10-119423号、特開2001-310547号に記載されている材料などを用いることができる。

【0372】

その他の受像層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0373】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト

、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0374】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0375】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良等の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0376】

本発明のインクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

【0377】

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0378】

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0379】

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像のみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0380】

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

【0381】

インクの製造において、染料などの添加物の溶解工程等に超音波振動を加えることもできる。

超音波振動とは、インクが記録ヘッドで加えられる圧力によって気泡を発生することを

防止するため、記録ヘッドで受けるエネルギーと同等かそれ以上の超音波エネルギーを予めインクの製造工程中に加えて気泡を除去しておくものである。

超音波振動は、通常、振動数 20 kHz 以上、好ましくは 40 kHz 以上、より好ましくは 50 kHz の超音波である。また超音波振動により液に加えられるエネルギーは、通常、 $2 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、好ましくは $5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 以上である。また、超音波振動の付与時間としては、通常、10 分～1 時間程度である。

超音波振動を加える工程は、染料を媒体に投入以降であれば何時行っても効果を示す。完成後のインクを一旦保存した後に超音波振動を加えても効果を示す。しかし、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する際に超音波振動を付加することが、気泡除去の効果がより大きく、尚且つ超音波振動により色素の媒体への溶解及び／又は分散が促進されるので好ましい。

即ち、上記少なくとも超音波振動を加える工程は、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する工程中でもその工程後であってもいずれの場合にも行うことができる。換言すれば、上記少なくとも超音波振動を加える工程は、インク調製後に製品となるまでの間に任意に 1 回以上行うことができる。

実施の形態としては媒体中に溶解及び／又は分散する工程は、前記染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程と、残余の媒体を混合する工程とを有することが好ましく、上記少なくともいずれかの工程に超音波振動を加えることが好ましく、染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程に少なくとも超音波振動を加えることが更に好ましい。

上記残余の溶媒を混合する工程は、単独工程でも複数工程でもよい。

また、本発明によるインク製造に加熱脱気あるいは減圧脱気を併用することは、インク中の気泡除去の効果を上げるので好ましい。加熱脱気工程あるいは減圧脱気工程は、残余の媒体を混合する工程と同時にまたはその後に実施することが好ましい。

超音波振動を加える工程における、超音波振動発生手段としては、超音波分散機等の公知の装置が挙げられる。

【0382】

本発明のインクを作製する際には、さらに調液した後に行われる、濾過により固形分であるゴミを除く工程が重要である。この作業には濾過フィルターを使用するが、このときの濾過フィルターとは、有効径が $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下 $0.05 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下 $0.25 \mu\text{m}$ 以上のフィルターを用いる。フィルターの材質としては種々のものを使用できるが、特に水溶性染料のインクの場合には、水系の溶媒用に作製されたフィルターを用いるのが好ましい。中でも特にゴミの出にくい、ポリマー材料で作製されたフィルターを用いるのが好ましい。濾過法としては送液によりフィルターを通過させてもよいし、加圧濾過、減圧濾過のいずれの方法も利用可能である。

この濾過後には溶液中に空気を取り込むことが多い。この空気に起因する泡もインクジェット記録において画像の乱れの原因となることが多いため、前述の脱泡工程を別途設けることが好ましい。脱泡の方法としては、濾過後の溶液を静置してもよいし、市販の装置などを用いた超音波脱泡や減圧脱泡等種々の方法が利用可能である。超音波による脱泡の場合は、好ましくは 30 秒～2 時間、より好ましくは 5 分～1 時間程度脱泡操作を行うとよい。

これらの作業は、作業時におけるゴミの混入を防ぐため、クリーンルームもしくはクリーンベンチなどのスペースを利用して行うことが好ましい。本発明では特にクリーン度としてクラス 1000 以下のスペースにおいてこの作業を行うことが好ましい。ここで「クリーン度」とは、ダストカウンターにより測定される値を指す。

【0383】

本発明におけるインクの記録材料上への打滴体積は 0.1 pl 以上 100 pl 以下である。打滴体積の好ましい範囲は 0.5 pl 以上 50 pl 以下であり、特に好ましい範囲は 2 pl 以上 50 pl 以下である。

【0384】

本発明では、本発明のインクもしくはインクセットを使用して、インクジェットプリンターにより画像記録を行う方法であれば、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。インクの打滴体積の制御は主にプリントヘッドにより行われる。

【0385】

例えばサーマルインクジェット方式の場合、プリントヘッドの構造で打滴体積を制御することが可能である。すなわち、インク室、加熱部、ノズルの大きさを変えることにより、所望のサイズで打滴することができる。またサーマルインクジェット方式であっても、加熱部やノズルの大きさが異なる複数のプリントヘッドを持たせることで、複数サイズの打滴を実現することも可能である。

ピエゾ素子を用いたドロップオンデマンド方式の場合、サーマルインクジェット方式と同様にプリントヘッドの構造上打滴体積を変えることも可能であるが、後述するようにピエゾ素子を駆動する駆動信号の波形を制御することにより、同じ構造のプリントヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

【0386】

本発明のインクを、記録材料へ打滴するときの吐出周波数は1kHz以上であることが好ましい。

写真のように、高画質の画像を記録するためには、小さいインク滴で鮮鋭度の高い画像を再現するため、打滴密度を600dpi（1インチあたりのドット数）以上とする必要がある。

一方、インクを複数のノズルを有するヘッドで打滴するにあたり、記録紙とヘッドが互いに直交する方向に移動して記録するタイプでは同時に駆動できるヘッドの数は数十から200程度であり、ラインヘッドと呼ばれるヘッドが固定されたタイプでも数百であるという制約がある。これは駆動電力に制約があることや、ヘッドでの発熱が画像に影響を及ぼすため、多数のヘッドノズルを同時に駆動できないためである。

ここで駆動周波数を高くすることにより、記録速度を上げることが可能である。

打滴周波数を制御するには、サーマルインクジェット方式の場合、ヘッドを加熱するヘッド駆動信号の周波数を制御することで可能である。

ピエゾ方式の場合、ピエゾを駆動する信号の周波数を制御することで可能である。

ピエゾヘッドの駆動に関して説明する。プリントすべき画像信号はプリンタ制御部により、打滴サイズ、打滴速度、打滴周波数が決定され、プリントヘッドを駆動する信号が作成される。駆動信号はプリントヘッドに供給される。ピエゾを駆動する信号により打滴サイズ、打滴速度、打滴周波数が制御される。ここで打滴サイズと打滴速度は駆動波形の形状と振幅で決定され、周波数は信号の繰返し周期で決定される。

この打滴周波数を10kHzに設定すると、100マイクロ秒ごとにヘッドは駆動され、400マイクロ秒で1ラインの記録が終了する。記録紙の移動速度を400マイクロ秒に1/600インチすなわち約42ミクロン移動するように設定することにより、1.2秒に1枚の速度でプリントすることが出来る。

【0387】

本発明に用いる印刷装置の構成、プリンタの構成に関しては、たとえば特開平11-170527に開示されるような様態が好適である。また、インクカートリッジに関しては、たとえば特開平5-229133に開示されるものが好適である。吸引およびその際に印字ヘッドを覆うキャップ等の構成に関しては、たとえば特開平7-276671に開示されるものが好適である。

また、ヘッド近傍には特開平9-277552に開示されるような気泡を排除するためのフィルタを備えることが好適である。

また、ノズルの表面は特開 2002-292878号公報に記載されるような撥水処理を施すことが好適である。用途としては、コンピュータと接続されるプリンタであってもよいし、写真をプリントすることに特化した装置であってもよい。

本発明に適用されるインクジェット記録方法は、インクを記録材料へ打滴するときの平均打滴速度が2m/sec以上、好ましくは5m/sec以上であることが好ましい。

打滴速度を制御するには、ヘッドを駆動する波形の形状と振幅を制御することにより行う。

また複数の駆動波形を使い分けることにより、同じヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

【実施例】

【0388】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0389】

下記成分に超純水（抵抗値18MΩ以上）を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌溶解した。その後、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過してライトマゼンタインクLM-01を調製した。

【0390】

〔ライトマゼンタインク LM-01処方〕

マゼンタ染料 [a-36]	10.2 g
グリセリン	120.0 g
トリエチレングリコール	100.0 g
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	110.0 g
2-ピロリドン	10.0 g
トリエタノールアミン	7.0 g
尿素	24.0 g
PROXEL XL2 [ゼネカ社]	5.0 g
ベンゾトリアゾール	0.07 g
オルフィンE1010 [日信化学工業製]	6.0 g

【0391】

染料種・量、及び添加剤量を変えることにより、表20に示すライトマゼンタインク、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインクを、LM-01と同様にして調製した。

LC-03及びC-02にはシアン染料として、C. I. ダイレクトブルー199（DB-199）を使用した。

【0392】

【表 20】

	ライトマゼンタインク			マゼンタインク	
	LM-01	LM-02	LM-03	M-01	M-02
染料種 量	a-36 10.2g/L	a-36 10.2g/L	B-1 10.2g/L	a-36 30.8g/L	B-1 30.8g/L
グリセリン	120	120	120	120	120
トリエチレングリコール	100	20	20	20	20
トリエチレングリコール モノブチルエーテル	90	120	120	120	120
1,2-ヘキサジオール	—	10	10	10	10
2-ピロリドン	10	30	30	30	30
トリエタノールアミン	5	5	5	5	5
尿素	24	24	24	24	24
PROXEL XL II	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ベンゾトリアゾール	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
オルフィンE1010	6	6	6	12	12
超純水を加えて1Lとする。					

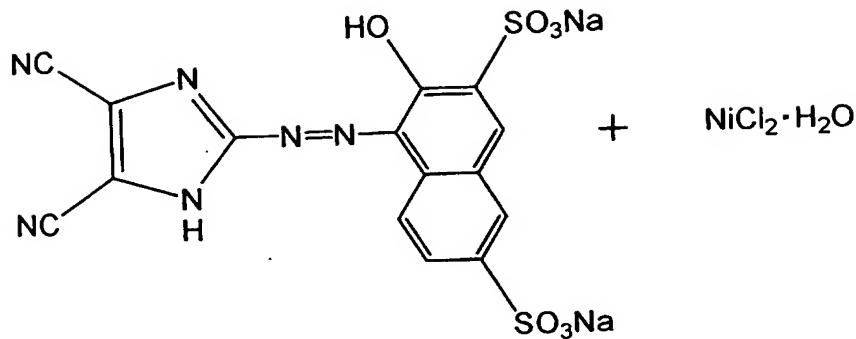
	ライトシアンインク			シアンインク	
	LC-01	LC-02	LC-03	C-01	C-02
染料種 量	154 17.5g/L	154 17.5g/L	DB-199 17.5g/L	154 68.0g/L	DB-199 68.0g/L
グリセリン	110	120	120	120	120
トリエチレングリコール	80	100	100	100	100
トリエチレングリコール モノブチルエーテル	70	100	100	100	100
1,2-ヘキサジオール	30	30	30	30	30
2-ピロリドン	—	35	35	35	35
トリエタノールアミン	5	5	5	5	5
尿素	24	24	24	24	24
PROXEL XL II	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ベンゾトリアゾール	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
オルフィンE1010	5	5	5	5	5
超純水を加えて1Lとする。					

【0393】

尚、染料B-1の構造は、以下の構造である。この染料は、アゾ系化合物と金属元素からなる金属キレート染料である。

【0394】

【化 4 9】



【0395】

これらのインクを、エプソン社製インクジェットプリンターPM-950Cの対応するカラーインクのカートリッジに装填し、各単色の階段パッチ画像を印字させた。

記録媒体は富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」を使用した。この階段パッチ画像の印字後24時間経過したところで、階段パッチ部分の各濃度域を、ステータスAフィルターが標準装備されたX-rite 310TR濃度計を用いて反射濃度の測定を行った。

【0396】

この測定において、各パッチの吸光度域に対応するステータスAフィルター光による濃度(Di)が0.9~1.1の部分を選択した。この試料を、常に5mg/Lのオゾンガス濃度となるように調節可能なオゾンガス褪色試験機中に保存することにより、褪色試験を行った。オゾナイザーには5kV交流電圧印加の高圧放電方式の市販装置を使用し、オゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定及び制御を行った。保存後1日ごとに同様の濃度測定を行い、保存後の濃度(Da)を求め、染料残存率[%] = (Da/Di) × 100が80%となるまでの時間を求め、この時間から褪色反応の濃度-時間関係が一次反応であると仮定して、褪色速度定数k[Hr⁻¹]を求めた。結果を表21に示す。

【0397】

【表21】

インク	染料の種類	染料の酸化電位 [V] (vs SCE)	k[Hr ⁻¹]	インク物性		
				粘度 [mPa·sec]	表面張力 [mN/m]	伝導度 [mS/cm]
LM-01	a-36	1.07	2.8×10^{-3}	4.65	32.4	0.69
LM-02	a-36	1.07	4.7×10^{-3}	4.18	32.1	0.72
LM-03	B-1	0.86	1.8×10^{-2}	4.15	32.3	1.37
M-01	a-36	1.07	2.9×10^{-3}	4.68	32.2	3.18
M-02	B-1	0.86	1.1×10^{-2}	4.62	32.4	6.18
LC-01	154	1.20	2.5×10^{-3}	4.51	31.8	0.60
LC-02	154	1.20	3.6×10^{-3}	4.07	32.2	0.58
LC-03	DB-199	0.86	1.6×10^{-2}	4.11	32.0	0.42
C-01	154	1.20	2.4×10^{-3}	4.64	32.2	1.42
C-02	DB-199	0.86	1.0×10^{-2}	4.66	31.5	1.09

【0398】

これらのインクを組み合わせ、下記表22に示す様なインクセットを作成した。イエローインク、ダークイエローインク、及びブラックインクはPM-950Cの純正インクを使用した。

【0399】

【表22】

インクセット	内容	k_{min}/k_{max}	
		マゼンタ色	シアン色
IS-01(本発明)	LM-01、M-01、LC-01、C-01	0.97	0.96
IS-02(比較例)	LM-02、M-01、LC-01、C-01	0.60	0.66
IS-03(比較例)	LM-03、M-02、LC-03、C-02	0.61	0.63

【0400】

これらのインクセットを用いて人物のポートレート画像を印画し、室温で24時間乾燥後、上記の定常的に5mg/Lのオゾンガス濃度となるように調節したオゾンガス褪色試験機中に保存することにより、褪色試験を行った。保存後3日間ならびに5日後に画像の評価を行った。

保存後に、目視観察によってカラーバランスのとれたポートレート画像となっているものを評価A、カラーバランスが崩れたことが認められる画像となっているものを評価B、画像品質が著しく低下しているものを評価Cとしてそれぞれ評価した結果を表23に示す。

【0401】

【表23】

インクセット	褪色試験開始前	3日後	5日後
IS-01(本発明)	A	A	A
IS-02(比較例)	A	B	C
IS-03(比較例)	A	C	C

【0402】

表23の結果より、本発明によるインクセットを用いた場合は、オゾンガス雰囲気での強制褪色試験の後でも優れたカラーバランスの画像が維持されていることが分かる。尚、本発明において使用する受像紙をセイコーエプソン株式会社製の写真用紙、キャノン社製のPR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られた。

本発明のインクおよびインクセットを、サーマル方式のインクジェットプリンターに使用しても同様の効果が得られた。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】画像品質まで含めた画像の耐久性及び経時下のカラーバランスに優れたインクセット、特に好ましくはインクジェット用インクセットを提供すること。

【解決手段】少なくとも水性媒体及び染料を含有するインクを少なくとも2種以上有し、かつ同一色相で濃度の異なるインクを少なくとも2種含むインクセットにおいて、同一色相で濃度の異なるインクそれぞれ単独で印字された画像のそれぞれの褪色速度定数(k)の値のうち、その最小値 k_{min} をその最大値 k_{max} で割ったときの値(k_{min}/k_{max})が、0.7～1.0であることを特徴とするインクセット。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-041207
受付番号	50400260105
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 2月23日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼210番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100105647
【住所又は居所】	東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	小栗 昌平

【選任した代理人】

【識別番号】	100105474
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	本多 弘徳

【選任した代理人】

【識別番号】	100108589
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	市川 利光

【選任した代理人】

【識別番号】	100115107
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	高松 猛

【選任した代理人】

【識別番号】	100090343
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル13階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	濱田 百合子



、
、
し

、
、
、

特願 2 0 0 4 - 0 4 1 2 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社